

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-212454

(43)Date of publication of application : 31.07.2002

(51)Int.Cl. C09B 23/00
 B41M 5/26
 C09B 45/20
 C09B 69/02
 G11B 7/24

(21)Application number : 2001-031916 (71)Applicant : HAYASHIBARA BIOCHEM LAB
 INC

(22)Date of filing : 08.02.2001 (72)Inventor : YOSHIZAKA AYAKO
 MATSUURA MASARU
 KAWADA TOSHIO
 YASUI SHIGEO

(30)Priority

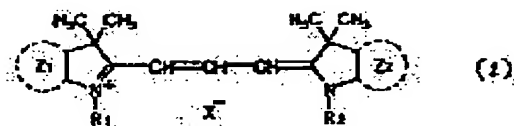
Priority number : 2000032947	Priority date : 10.02.2000	Priority country : JP
2000041001	18.02.2000	JP
2000351905	17.11.2000	JP

(54) CYANINE PIGMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic pigment compound which is useful in a high-density optical recording medium and is excellent in solubility and heat resistance.

SOLUTION: A trimethine cyanine pigment is provided which is represented by formula 1 (R1 and R2 are each an optionally substituted aliphatic hydrocarbon group; Z1 and Z2 are each an optionally substituted, combined naphthalene ring for completing a benzindolenine ring; and X⁻ is a counter ion) and has a solubility (at 20° C in diacetone alcohol) of 50 mg/ml or higher. A light absorber, a light resistance improver, and an optical recording medium containing the pigment are also provided. The pigment is produced by a process including the step of reacting a benzindolenium compound having an active methyl group with a benzindolenium compound having a suitable leaving group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-212454

(P2002-212454A)

(43) 公開日 平成14年7月31日(2002.7.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 B 23/00		C 0 9 B 23/00	L 2 H 1 1 1
B 4 1 M 5/26		45/20	4 H 0 5 6
C 0 9 B 45/20		69/02	5 D 0 2 9
69/02		G 1 1 B 7/24	5 1 6
G 1 1 B 7/24	5 1 6		5 2 2 A

審査請求 未請求 請求項の数26 OL (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-31916(P2001-31916)

(22) 出願日 平成13年2月8日(2001.2.8)

(31) 優先権主張番号 特願2000-32947(P2000-32947)

(32) 優先日 平成12年2月10日(2000.2.10)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-41001(P2000-41001)

(32) 優先日 平成12年2月18日(2000.2.18)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-351905(P2000-351905)

(32) 優先日 平成12年11月17日(2000.11.17)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000155908

株式会社林原生物化学研究所

岡山県岡山市下石井1丁目2番3号

(72) 発明者 芳坂 綾子

岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式
会社林原生物化学研究所

(72) 発明者 松浦 大

岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式
会社林原生物化学研究所

(72) 発明者 河田 敏雄

岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式
会社林原生物化学研究所

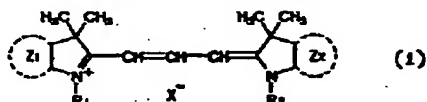
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シアニン色素

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高密度光記録媒体において有用な溶解性、耐熱性に優れた有機色素化合物を提供する。

【解決手段】 一般式1で表され、ジアセトンアルコールにおける20℃の溶解度が50mg/ml以上であるトリメチン系シアニン色素、そのトリメチン系シアニン色素を含んでなる光吸収剤、耐光性改善剤及び光記録媒体、さらには、活性メチル基を有するベンゾインドレニウム化合物と、適宜の脱離基を有するベンゾインドレニウム化合物とを反応させる工程を経由するトリメチン系シアニン色素の製造方法



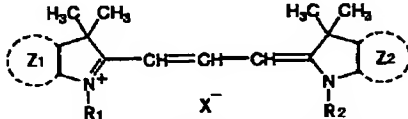
(R₁ 及び R₂ はそれぞれ脂肪族炭化水素基。それらは置換基を有してもよい。Z₁ 及び Z₂ はそれぞれベンゾインドレニウム環を完成するための結合ナフタレン環。それらは置換基を有してもよい。X⁻ は対イオン。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式1で表され、かつ、ジアセトンアルコールにおける20℃の溶解度が50mg/ml以上であるトリメチン系シアニン色素。

【化1】

一般式1:



一般式1において、R₁及びR₂は、それぞれ、脂肪族炭化水素基を表し、それらの脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよい。Z₁及びZ₂は、それぞれ、ベンゾインドレニン環を完成するための縮合ナフタレン環を表し、それらの縮合ナフタレン環は置換基を有していてもよい。X⁻は対イオンを表す。

【請求項2】 R₁及びR₂が、それぞれ、C_mH_{2m+1}及びC_nH_{2n+1}（m及びnはm+n≤9である自然数）で表される互いに異なる脂肪族炭化水素基である請求項1に記載のトリメチン系シアニン色素。

【請求項3】 対イオンが、弗素と、周期律表における第15族の金属元素からなるアニオンである請求項1又は2に記載のトリメチン系シアニン色素。

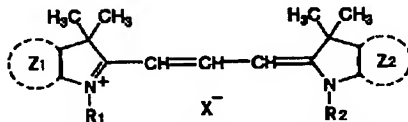
【請求項4】 対イオンが有機金属錯体アニオンである請求項1又は2に記載のトリメチン系シアニン色素。

【請求項5】 700nmより短波長の可視光を実質的に吸収する請求項1、2、3又は4に記載のトリメチン系シアニン色素。

【請求項6】 一般式1で表され、かつ、分解点が272℃を上回るトリメチン系シアニン色素。

【化2】

一般式1:



一般式1において、R₁及びR₂は、それぞれ、脂肪族炭化水素基を表し、それらの脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよい。Z₁及びZ₂は、それぞれ、ベンゾインドレニン環を完成するための縮合ナフタレン環を表し、それらの縮合ナフタレン環は置換基を有していてもよい。X⁻は対イオンを表す。

【請求項7】 R₁及びR₂が、それぞれ、C_mH_{2m+1}及びC_nH_{2n+1}（m及びnはm+n≤9である自然数）で表される互いに異なる脂肪族炭化水素基である請求項6に記載のトリメチン系シアニン色素。

【請求項8】 対イオンが、弗素と、周期律表における第15族の金属元素からなるアニオンである請求項6又は7に記載のトリメチン系シアニン色素。

【請求項9】 対イオンが有機金属錯体アニオンである

請求項6又は7に記載のトリメチン系シアニン色素。

【請求項10】 700nmより短波長の可視光を実質的に吸収する請求項6、7、8又は9に記載のトリメチン系シアニン色素。

【請求項11】 請求項1乃至10のいずれかに記載のトリメチン系シアニン色素を含んでなる光吸収剤。

【請求項12】 請求項1乃至10のいずれかに記載のトリメチン系シアニン色素とともに、可視光を実質的に吸収する他の有機色素化合物を1又は複数含んでなる請求項11に記載の光吸収剤。

【請求項13】 請求項1乃至10のいずれかに記載のトリメチン系シアニン色素とともに、適宜の耐光性改善剤を1又は複数含んでなる請求項11又は12に記載の光吸収剤。

【請求項14】 耐光性改善剤がホルマザン金属錯体である請求項13に記載の光吸収剤。

【請求項15】 対イオンが有機金属錯体アニオンである請求項1乃至10のいずれかに記載のトリメチン系シアニン色素と、対イオンが有機金属錯体アニオン以外のアニオンである請求項1乃至10のいずれかに記載のトリメチン系シアニン色素とを組合せて用いる請求項11、

12又は13に記載の光吸収剤。

【請求項16】 薄膜状態において700nmより短波長のレーザー光に感度を有する請求項11、12、13、14又は15に記載の光吸収剤。

【請求項17】 請求項1乃至10のいずれかに記載のトリメチン系シアニン色素を含んでなる耐光性改善剤。

【請求項18】 書込光として700nmより長波長の可視光を用いる光記録媒体において有効な請求項17に記載の耐光性改善剤。

【請求項19】 請求項1乃至10のいずれかに記載のトリメチン系シアニン色素を含んでなる光記録媒体。

【請求項20】 請求項1乃至10のいずれかに記載のトリメチン系シアニン色素とともに、可視光を実質的に吸収する他の有機色素化合物を1又は複数含んでなる請求項19に記載の光記録媒体。

【請求項21】 請求項1乃至10のいずれかに記載のトリメチン系シアニン色素とともに、適宜の耐光性改善剤を1又は複数含んでなる請求項19又は20に記載の光記録媒体。

【請求項22】 耐光性改善剤がホルマザン金属錯体である請求項21に記載の光記録媒体。

【請求項23】 対イオンが有機金属錯体アニオンである請求項1乃至10のいずれかに記載のトリメチン系シアニン色素と、対イオンが有機金属錯体アニオン以外のアニオンである請求項1乃至10のいずれかに記載のトリメチン系シアニン色素とを組合せて用いる請求項19、20又は21に記載の光記録媒体。

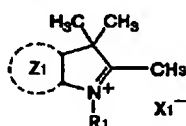
【請求項24】 700nmより短波長のレーザー光を用いて情報を書き込む請求項19、20、21、22又は

23に記載の光記録媒体。

【請求項25】一般式1に対応する R_1 を有する一般式2で表される化合物と、一般式1に対応する R_2 を有する一般式3で表される化合物とを反応させる工程を経由する請求項1乃至10のいずれかに記載のトリメチン系シアニン色素の製造方法。

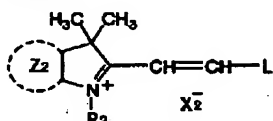
【化3】

一般式2:



【化4】

一般式3:

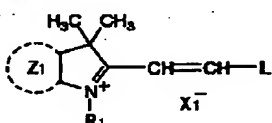


一般式2及び一般式3において、Lは脱離基を、また、 X_1^- 及び X_2^- は対イオンを表す。

【請求項26】一般式1に対応する R_1 を有する一般式4で表される化合物と、一般式1に対応する R_2 を有する一般式5で表される化合物とを反応させる工程を経由する請求項1乃至10のいずれかに記載のトリメチン系シアニン色素の製造方法。

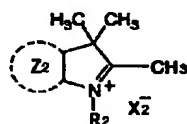
【化5】

一般式4:



【化6】

一般式5:



一般式4及び一般式5において、Lは脱離基を、また、 X_1^- 及び X_2^- は対イオンを表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は新規な有機色素化合物に関するものであり、とりわけ、高密度光記録媒体において有用なトリメチン系シアニン色素に関するものである。

【0002】

【従来の技術】マルチメディア時代の到来に伴い、CD-R（コンパクトディスクを利用する追記型メモリ）やDVD-R（デジタルビデオディスクを利用する追記型

メモリ）などの光記録媒体が脚光を浴びている。光記録媒体は、テルル、セレン、ロジウム、炭素、硫化水素などの無機物を用いて記録層を構成する無機系光記録媒体と、有機色素化合物を主体とする光吸収剤により記録層を構成する有機系光記録媒体に大別することができる。

【0003】このうち、有機系光記録媒体は、通常、シアニン色素を2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-ブプロanol（以下、「TFP」と略記する。）などの有機溶剤に溶解し、溶液をポリカーボネートの基板に塗布し、乾燥して記録層を形成した後、金、銀、銅などの金属による反射層及び紫外線硬化樹脂などによる保護層を順次密着させて形成することによって作製される。有機系光記録媒体は、無機系のものと比較して、読取光や自然光などの環境光によって記録層が変化し易いという欠点はあるものの、光吸収剤を溶液にして直接基板に塗布することによって記録層を構成し得ることから、光記録媒体を低廉に作製できる利点がある。加えて、有機系光記録媒体は、有機物を主体に構成されるので、湿気や海水にさらされる環境下でも腐食し難い利点があること

と、有機系光記録媒体の一種である熱変形型光記録媒体の出現によって、所定のフォーマットで光記録媒体に記録された情報を市販の読取専用装置を用いて読み取れるようになったことから、今や廉価な光記録媒体の主流になりつつある。

【0004】有機系光記録媒体における緊急の課題は、マルチメディア時代に対応するためのさらなる高密度化である。現在、斯界において鋭意推進されている高密度化の研究は、主として、情報の書込に用いるレーザー光の波長をGaAlAs系半導体レーザーによる現行の775乃至795nmから700nm以下に短波長化することを目指している。しかしながら、CD-R用として開発されたシアニン色素は、DVD-Rなどの高密度光記録媒体において、その多くが700nmより短波長のレーザー光を用いて情報を適切に書き込んだり読み取ったりできないことから、現状のままでは各方面で希求されている高密度化の要請に応じられないことになる。

【0005】有機系光記録媒体の高密度化を妨げる別の原因として、色素の熱分解性、耐熱性の問題がある。すなわち、有機系光記録媒体においては、レーザー光を吸収した色素が融解し、分解し、その際に発生する熱を利用してビットを形成しているところ、公知のシアニン色素の多くは分解点が低く、その結果として耐熱性が小さいことから、読取に際しても、レーザー光へ長時間露出させると、蓄積した熱によって記録面におけるビット周辺とビットが形成されていない部分に変形し易いという問題がある。

【0006】ところで、DVD-Rなどの高密度光記録媒体を紙に代わるマルチメディア時代の情報記録手段として定着させるためには、高品質の製品を大量且つ廉価に提供する必要がある。そのためには、基板へ光吸収剤

を塗布する作業を効率化しつつ、記録特性と安定性に優れた光記録媒体を歩留りよく作製することが肝要となる。そこで欠かせないのが有機溶剤に溶解し易い光吸収剤であり、特に、環境を汚染し難い非ハロゲン溶剤に溶解し易い光吸収剤の開発が希求されている。これまで、多種多様の光吸収剤が提案され、その一部はすでに実用化されているけれども、DVD-Rなどの高密度光記録媒体の作製に用いて、光特性と溶解性を同時に満足し得る光吸収剤は未だ実現していない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】斯かる状況に鑑み、この発明の課題は、高密度光記録媒体において有用な溶解性、耐熱性に優れた有機色素化合物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上述の課題を解決すべく、本発明者が鋭意研究し、検索したところ、活性メチル基を有するベンゾインドレニウム化合物と、適宜の脱離基を有するベンゾインドレニウム化合物とを反応させる工程を経由して得られる特定のトリメチン系シアニン色素は、700nmより短波長の可視光を実質的に吸収するうえに、その多くが、公知の類縁化合物と比較して、光記録媒体の作製に頻用される有機溶剤、とりわけ、非ハロゲン溶剤における溶解度が有意に大きいことを見出した。また、斯かる反応を経由して得られるシアニン色素の多くは、分解点が272℃を上回り、公知の類縁化合物と比較して耐熱性が著しく高いことを見出した。さらに、斯かるトリメチン系シアニン色素は、光記録媒体において、700nmより短波長のレーザー光を照射すると、記録面に微小なビットを高密度に形成することを確認した。この発明は新規な有機色素化合物の創製と、その産業上有用な特性の発見に基づくものである。

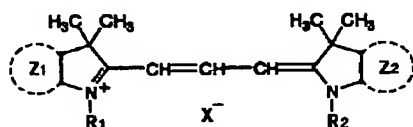
【0009】

【発明の実施の形態】この発明は、前述の課題を、一般式1で表され、かつ、シアセトンアルコール（以下、「DAA」と略記する。）における20℃の溶解度が50mg/ml以上であるトリメチン系シアニン色素と、一般式1で表され、かつ、分解点が272℃を上回るトリメチン系シアニン色素（以下においては、両トリメチン系シアニン色素を一括して「シアニン色素」と呼称することがある。）を提供することによって解決するものである。

【0010】

【化7】

一般式1:



【0011】一般式1において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ、脂肪族炭化水素基を表す。個々の脂肪族炭化水素基としては、通常、炭素数8までの、例えば、メチル基、エチル基、エチニル基、プロピル基、イソプロピル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-プロビニル基、イソプロベニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-ペンチル基、1,3-ブタジエニル基、ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、tert-ベンチル基、1-メチルベンチル基、2-メチルベンチル基、2-ペンテニル基、2-ペンテン-4-イニル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、5-メチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられる。斯かる脂肪族炭化水素は、その1又は複数が置換基を1又は複数有していてもよく、個々の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、tert-ベンチル基などの脂肪族炭化水素基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、キシリル基、メシチル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、ピフェニル基などの芳香族炭化水素基、メトキシ基、トリフルオルメトキシ基、エトキシ基、プロボキシ基、イソプロボキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、トリフルオルメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロボキシカルボニル基、アセトキシ基、トリフルオルアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、フルオロ基、クロロ基、プロモ基、ヨード基などのハロゲン基などが挙げられる。シアニン色素全体の構造にもよるけれども、望ましいのは、 R_1 及び R_2 として、それぞれ、 C_nH_{2n+1} 及び C_mH_{2m+1} ($m+n \leq 9$) で表される互いに異なる脂肪族炭化水素を有するシアニン色素であり、斯かるシアニン色素の多くは、DAAをはじめとする非ハロゲン溶剤における溶解度が大きいというに、分解点が高く、その結果として、耐熱性が大きい特徴がある。

【0012】一般式1における Z_1 及び Z_2 は、それぞれ、ベンゾインドレニン環を完成するための縮合ナフタレン環を表し、それらのベンゾインドレニン環は、通常、それぞれ独立に、1H-ベンゾ[e]インドール骨格又は3H-ベンゾ[g]インドール骨格のいずれかを有する。斯かる縮合ナフタレン環における水素原子は、その1又は複数が置換基によって置換されていてよく、個々の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、tert-ベンチル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシ基、トリフ

ルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、tert-ブチルスルホニル基、ベンチルスルホニル基などのアルキルスルホニル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、ブチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基、ペンチルスルファモイル基、ジペンチルスルファモイル基などのアルキルスルファモイル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、さらには、ニトロ基、シアノ基などが挙げられる。なお、一般式1で表されるシアニン色素において、構造上、シス/トランス異性体が存在する場合には、いずれの異性体もこの発明に包含されるものとする。

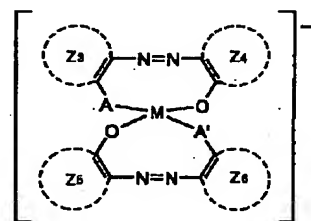
【0013】一般式1におけるX⁻は適宜の対イオンを表す。対イオンについては特に制限がなく、用途にもよるけれども、要は、DAAにおける溶解度及び/又は熱分解性を指標に適宜のものとするればよい。光記録媒体に用いる場合には、金属を含有する反射層を変質させ難い対イオン、とりわけ、互いに異なる2種類以上の元素からなるアニオンとするのが望ましく、個々のアニオンとしては、例えば、磷酸イオン、過塩素酸イオン、過硫酸イオン、六弗化磷酸イオン、六弗化アンチモン酸イオン、六弗化錳酸イオン、碲化水素酸イオン、四弗碲酸イオンなどの無機酸イオンや、チオシアン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、ベンゼンカルボン酸イオン、アルキルカルボン酸イオン、トリハロアルキルカルボン酸イオン、アルキル硫酸イオン、トリハロアルキル硫酸イオン、ニコチン酸イオンなどの有機酸イオン、さらには、アゾ系、ビスフェニルジチオール系、チオカテコールキレート系、チオビスフェノレートキレート系、ビスジオール-α-ジケトン系の有機金属錯体アニオンなどが挙げられる。爆発性などの安定性、取扱い易さなどを勘案すると、特に望ましいのは、弗素と、燐、アンチモン、ビスマスなどの周期律表における第15族の金属元素からなる、例えば、六弗化磷酸イオン、六弗化アンチモン酸イオンなどのアニオンであって、斯かるアニオンを対イオンとするこの発明のシアニン色素は、取扱い易いうえに、DAAをはじめとする諸種の有機溶剤に溶解し易く、耐熱性も大きい特徴がある。

【0014】対イオンX⁻について説明を続けると、用途にもよるけれども、この発明のシアニン色素における好ましい有機金属錯体アニオンは耐光性改善能を有する有機金属錯体のアニオン、とりわけ、アゾ系有機金属錯体アニオンである。この発明でいうアゾ系有機金属錯体アニオンとは、金属原子を中心原子とし、その金属原子へ配位子としてのアゾ化合物が1又は複数結合してなる錯体アニオン一般を意味する。この発明においては、いかなるアゾ系有機金属錯体アニオンであろうと、それが、シアニン色素の光吸収特性を実質的に損なうことなく、シアニン色素の耐光性を実用に供し得る程度に改善し得るものであるかぎり、化学構造や調製方法にかかわらず用いることができる。複数のアゾ化合物が金属原子へ結合する場合、それらのアゾ化合物は互いに同じものであっても異なるものであってもよい。斯かるアゾ系有機金属錯体アニオンの例としては、例えば、一般式6で表されるものが挙げられる。一般式6で表される一群のアゾ系有機金属錯体は、いずれも、シアニン色素の光吸収特性を実質的に損なうことがないので、この発明を実施するうえで極めて有用である。

【0015】

【化8】

一般式6:



【0016】一般式6におけるZ、乃至Z'は互いに同じか異なる芳香環又は複素環を表し、それらの芳香環及び複素環は置換基を1又は複数有していてもよい。好ましい芳香環は単環式のベンゼン環であり、複素環としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子及びテルル原子から選ばれるヘテロ原子を1又は複数含んでなる、例えば、イソキサゾロン骨格、インダゾロン骨格、インダンジオン骨格、オキサゾロン骨格、チオナフテン骨格、バルビツル酸骨格、ヒダントイン骨格、ピラゾロン骨格、ロダニン骨格を有するものが望ましい。

【0017】斯かる芳香環及び複素環は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、tert-ベンチル基、1-メチルベンチル基、2-メチルベンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、5-メチルヘキシル基などの脂肪族炭化水素基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基などの脂環式炭化水素基、フェニル基、ビフェニル基、o-トリル基、m-トリ

ル基、p-トリル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、キシリル基、メシチル基、スチリル基、シンナモイル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、第一級アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ジブチルアミノ基などの置換又は無置換の脂肪族、脂環式若しくは芳香族アミノ基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、プロピルスルファモイル基、ジプロピルスルファモイル基、イソプロピルスルファモイル基、ジイソプロピルスルファモイル基、ブチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基などのアルキルスルファモイル基、さらには、カルバモイル基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、スルホ基、スルホアミノ基、スルホンアミド基などの置換基を1又は複数有していてもよい。

【0018】用途にもよるけれども、斯かる置換基における水素原子は、その1又は複数が、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、5-メチルヘキシル基などの脂肪族炭化水素基、フェニル基、ピフェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、キシリル基、メシチル基、スチリル基、シンナモイル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、さらには、カルボキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基などによって置換されていてもよい。

【0019】一般式6で表されるアゾ系有機金属錯体アニオンは、上記のごとき、互いに同じか異なるアゾ化合物が配位子として中心原子となる金属原子Mへ1又は複数結合してなるものである。金属原子としては、通常、スカンジウム、イットリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、ルネウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀などの周期律表における第3族乃至第12族の金属元素が採用され、光記

録媒体の分野においては、入手し易く、取扱い易いことから、通常、コバルト又はニッケルが用いられる。なお、一般式6におけるA及びA'は、金属原子へ電子対を供与することによって配位結合を形成し得る、例えば、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子などの周期律表における第16族の元素から選ばれる互いに同じか異なるヘテロ原子を表し、それらのヘテロ原子はZ₁、Z₂へ結合した原子団を構成するものであってもよい。

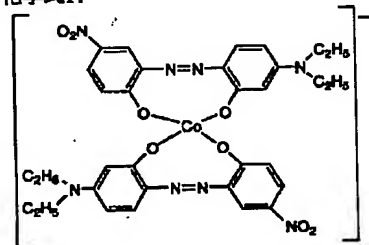
10 【0020】斯かるアゾ系有機金属錯体アニオンの例としては、例えば、化学式1乃至化学式12で表されるものが挙げられる。これらは、いずれも、この発明によるシアニン色素の対イオンとして用いると、可視領域、詳細には、波長350乃至850nmにおいてシアニン色素の耐光性を改善する性質が顕著であるうえに、シアニン色素の望ましい光吸収特性や有機溶剤における溶解性を実質的に損なうことがないので、この発明を実施するうえで極めて有用である。なお、化学式1乃至化学式12で表されるアゾ系有機金属錯体アニオンは、いずれも、

20 アニリン又はアニリン誘導体をジアゾ結合反応へ供し、得られたアゾ化合物を適宜の金属塩及び塩基の存在下で反応させる公知の方法に準じて所望量を得ることができる。また、アゾ系有機金属錯体アニオンを対イオンとするシアニン色素を調製するには、例えば、適宜溶剤中、アゾ系有機金属錯体アニオン以外のアニオンを対イオンとするこの発明のシアニン色素と、上記のごときアゾ系有機金属錯体アニオンの塩とを、攪拌しながら、0.1乃至10時間に亘って周囲温度を上回る温度で加熱する。

30 【0021】

【化9】

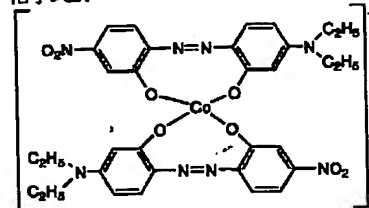
化学式1:



40 【0022】

【化10】

化学式2:

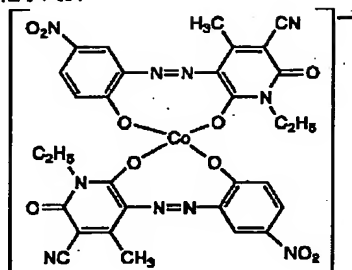


50 【0023】

11

【化11】

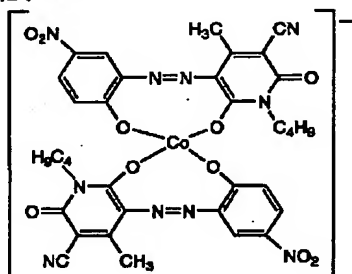
化学式3:



【0024】

【化12】

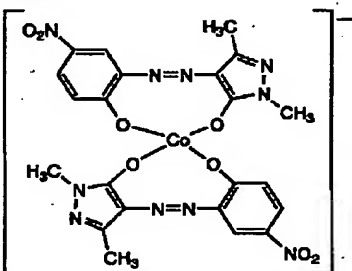
化学式4:



【0025】

【化13】

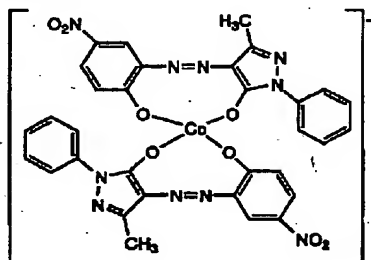
化学式5:



【0026】

【化14】

化学式6:

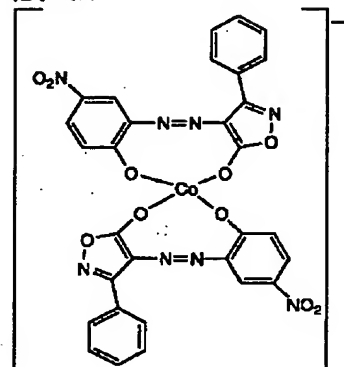


【0027】

【化15】

12

化学式7:

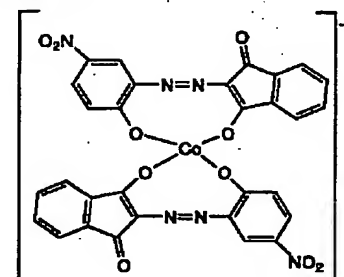


10

【0028】

【化16】

化学式8:

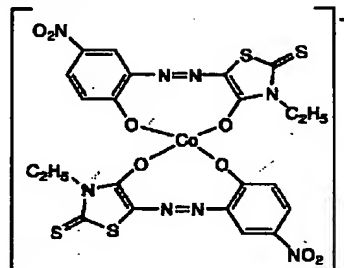


20

【0029】

【化17】

化学式9:

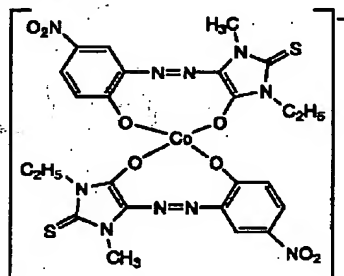


30

【0030】

【化18】

化学式10:



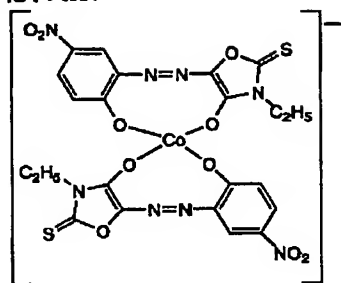
40

【0031】

【化19】

13

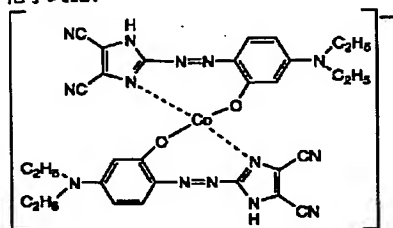
化学式11:



【0032】

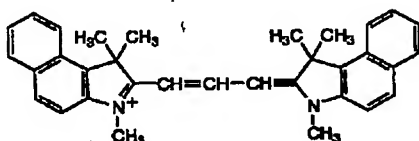
【化20】

化学式12:



【0033】この発明によるシアニン色素の具体例としては、例えば、化学式13乃至化72で表されるものが挙げられる。これらは、いずれも、溶液状態においては波長580乃至600nmに吸収極大を有し、また、薄膜状態においては、吸収極大の長波長側で700nmより短波長の可視光を実質的に吸収する。したがって、これらのシアニン色素は、書込光として700nmより短波長の可視光を用いる光記録媒体、とりわけ、波長630乃至680nm付近のレーザー光を用いるDVD-Rなどの高密度光記録媒体における光吸収剤として極めて有用である。この発明によるシアニン色素のうちでも、有機金属錯体アニオン、とりわけ、アゾ系有機金属錯体アニオンを対イオンとするものは、他のシアニン色素に対して著明な耐光性改善能を発揮することから、DVD-Rにおける光吸収剤としてのみならず、主として、シアニン色素により記録層を構成し、かつ、書込光として、波長が700nmを越え、800nmを越えない可視光、通常、波長775乃至795nm付近のレーザー*

化学式16:



【0038】

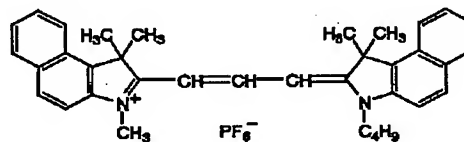
14

*光を用いる、例えば、CD-Rにおける耐光性改善剤としても有用である。さらに、有機金属錯体アニオンを対イオンとするこの発明のシアニン色素は、DVD-Rなどの高密度光記録媒体において、有機金属錯体アニオン以外のアニオン、とりわけ、過塩素酸イオンや弗素と、周期律表における第15族の金属元素からなるアニオンを対イオンとするこの発明のシアニン色素と組合せて用いると、光記録媒体の光吸収特性を実質的に変えることなく耐光性を著明に改善することができる。その際、両者の割合は、重量比で、0.1:1乃至1:0.1、望ましくは、0.3:1乃至1:0.3の範囲で加減する。

【0034】

【化21】

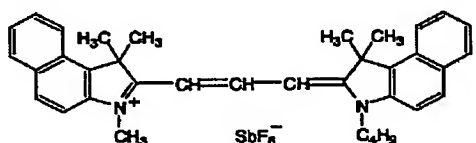
化学式13:



【0035】

【化22】

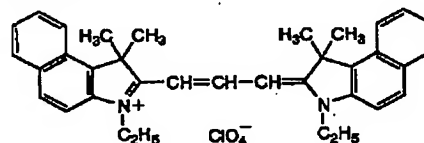
化学式14:



【0036】

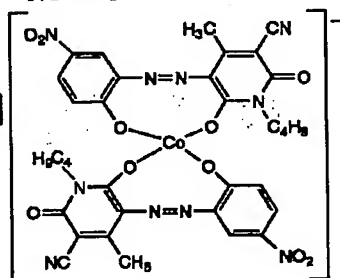
【化23】

化学式15:

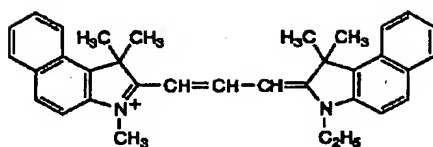


【0037】

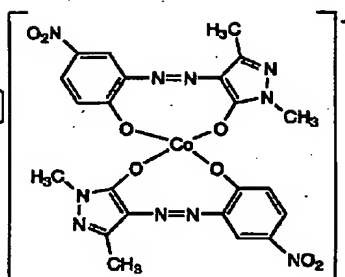
【化24】



【化25】

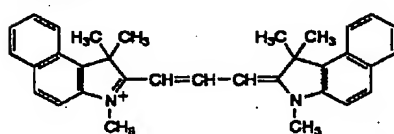
15
化学式17:

16

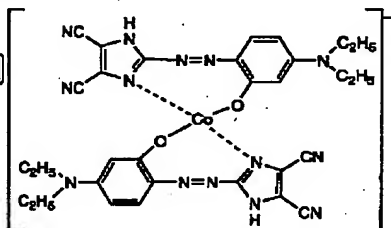


【0039】

化学式18:



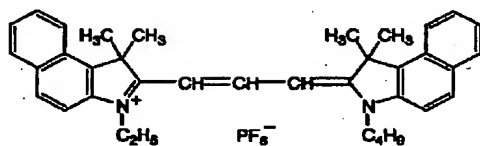
10 【化26】



【0040】

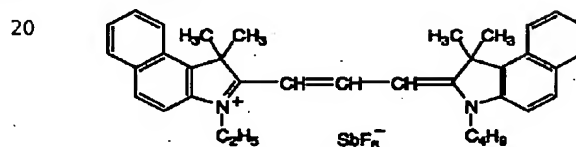
【化27】

化学式19:



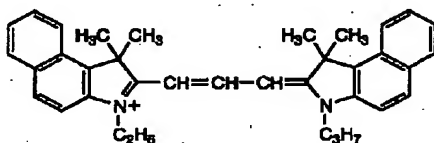
* 【化28】

化学式20:



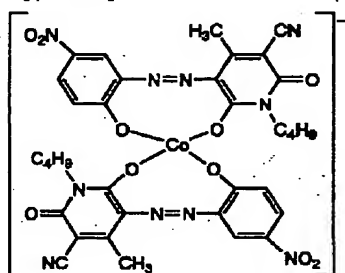
【0041】

化学式21:



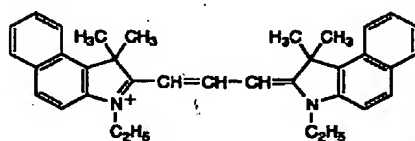
【0042】

【化29】

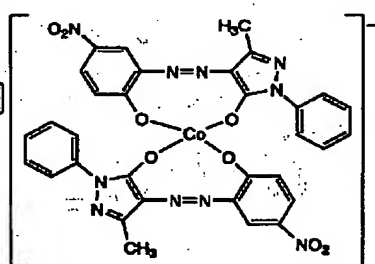


【0043】

化学式22:



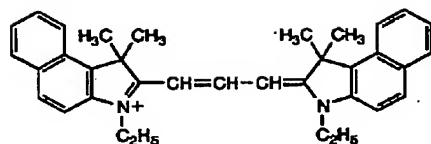
★ ★ 【化30】



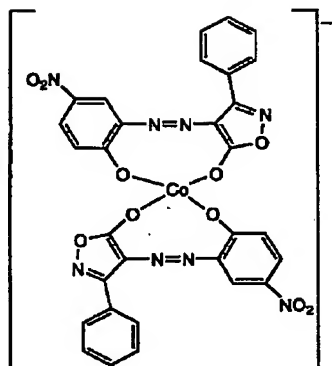
【0044】

【化31】

17
化学式23:



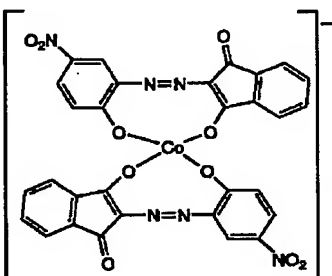
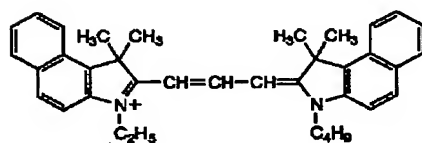
18



[0045]

* * 【化32】

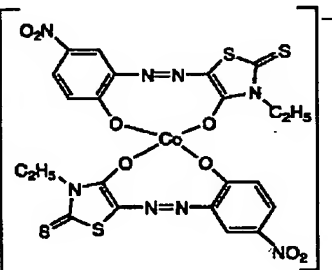
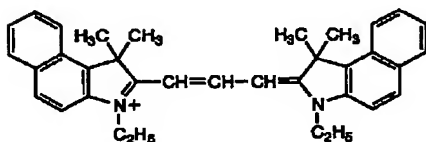
化学式24:



[0046]

* * 【化33】

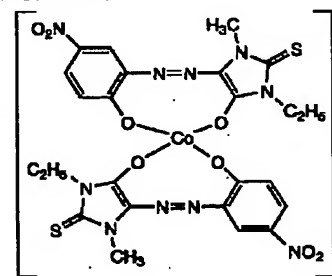
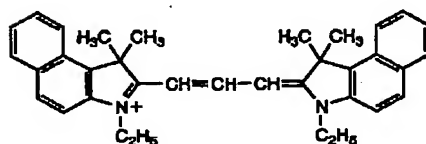
化学式25:



[0047]

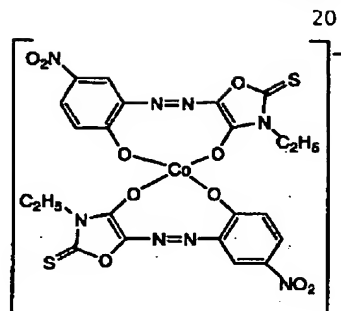
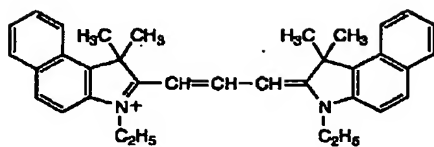
* * 【化34】

化学式26:



[0048]

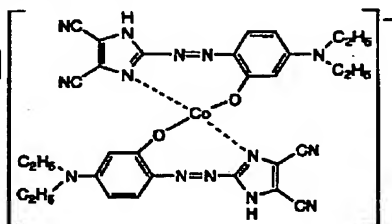
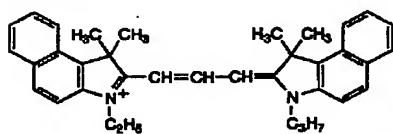
【化35】

19
化学式27:

【0049】

10 【化36】

化学式28:



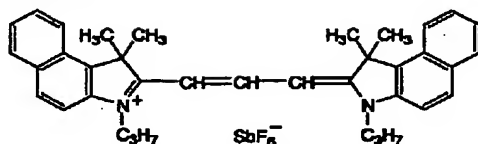
【0050】

※ 【0052】

【化37】

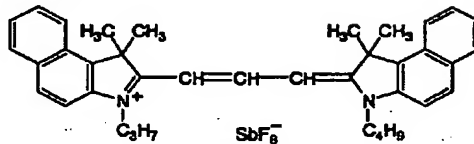
【化39】

化学式29:



20

化学式31:



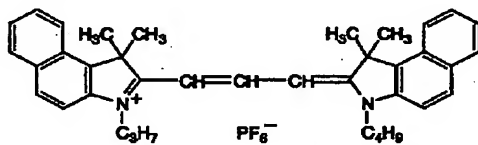
【0051】

【0053】

【化38】

【化40】

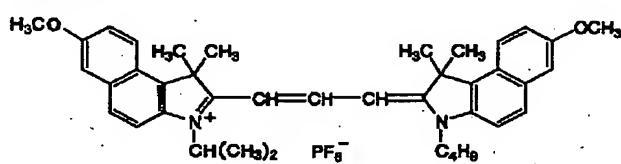
化学式30:



30

※

化学式32:



【0054】

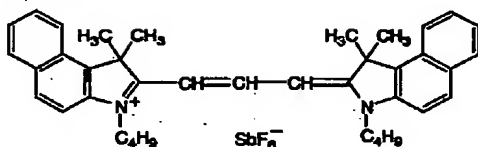
40

【0055】

【化41】

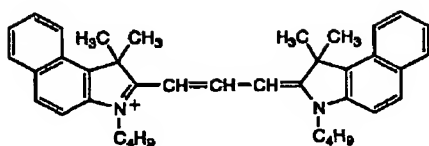
【化42】

化学式33:

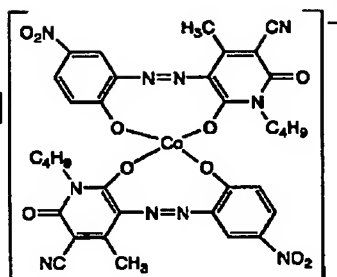


21

化学式34:



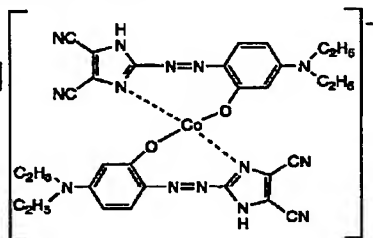
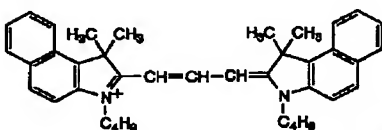
22



【0056】

10【化43】

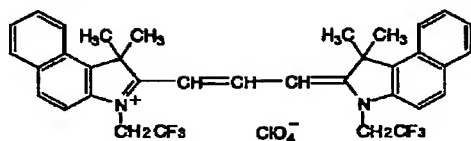
化学式35:



【0057】

【化44】

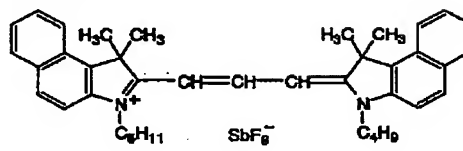
化学式36:



【化47】

20

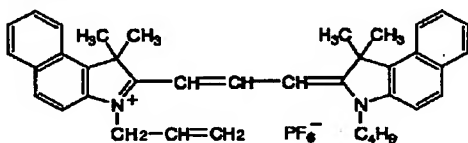
化学式39:



【0058】

【化45】

化学式37:

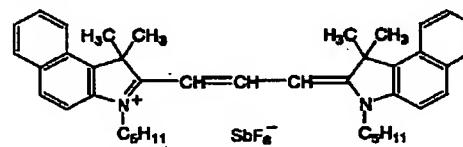


【0061】

【化48】

化学式40:

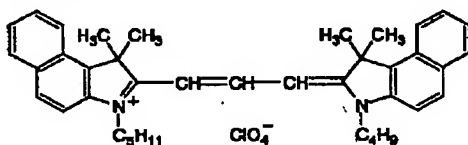
30



【0059】

【化46】

化学式38:

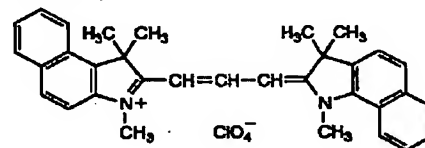


【0062】

【化49】

化学式41:

40



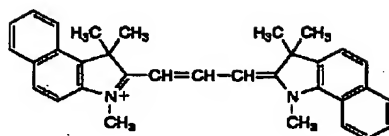
【0060】

【0063】

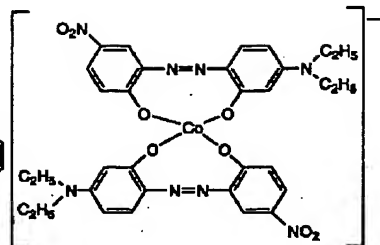
【化50】

23

化学式42:



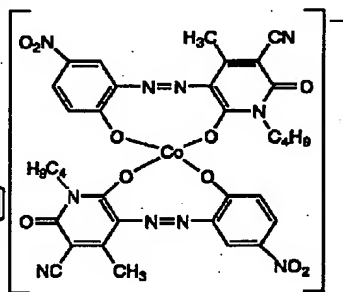
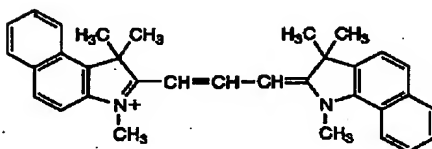
24



【0064】

* * 【化51】

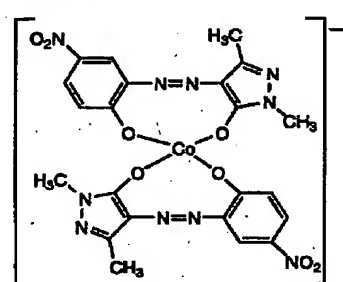
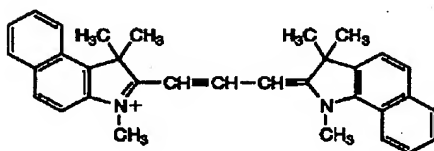
化学式43:



【0065】

* * 【化52】

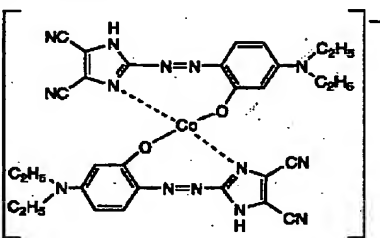
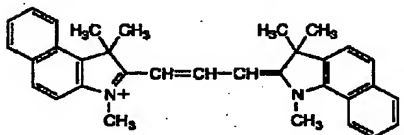
化学式44:



【0066】

★ ★ 【化53】

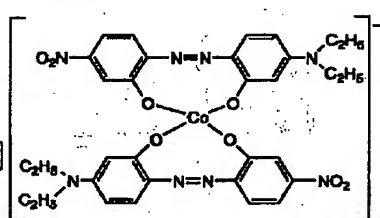
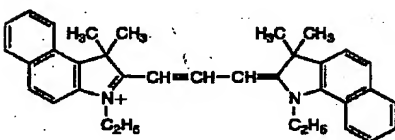
化学式45:



【0067】

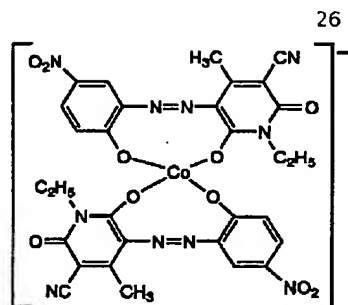
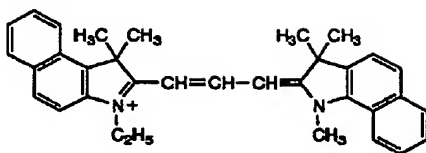
☆ ☆ 【化54】

化学式46:



【0068】

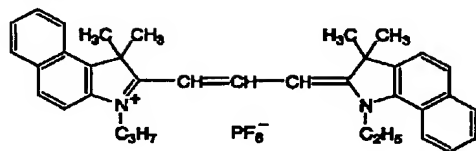
【化55】

25
化学式47:

[0069]

[化56]

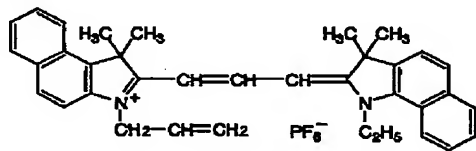
化学式48:



[0070]

[化57]

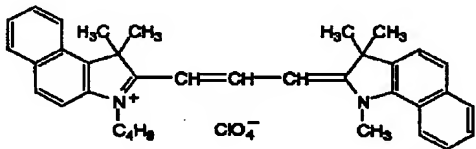
化学式49:



[0071]

[化58]

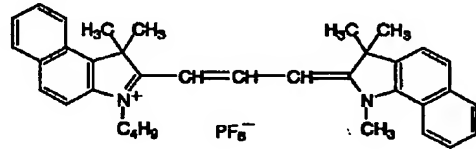
化学式50:



[0072]

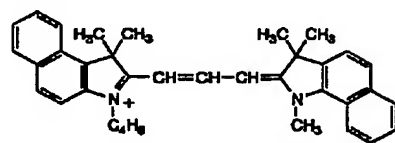
[化59]

化学式51:



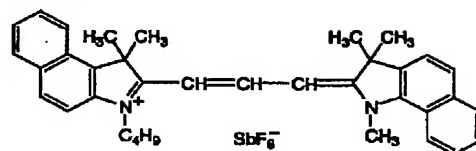
[0073]

化学式56:



10* [化60]

化学式52:

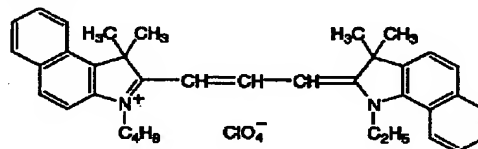


[0074]

[化61]

化学式53:

20

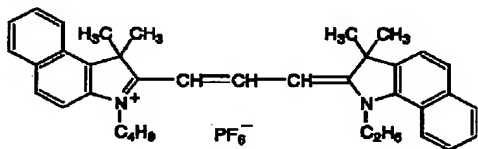


[0075]

[化62]

化学式54:

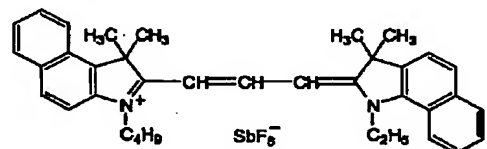
30



[0076]

[化63]

化学式55:

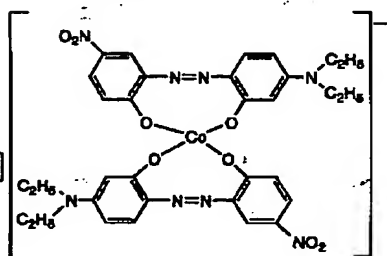


40

[0077]

[化64]

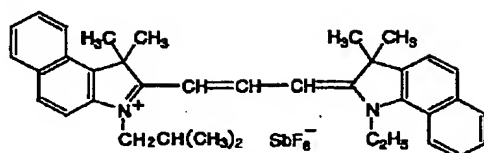
*



【0078】

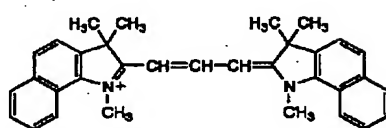
【化65】

化学式57:



【0079】

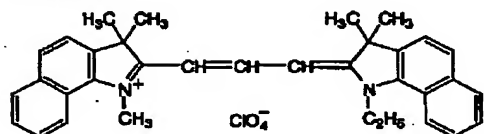
化学式59:



【0081】

【化68】

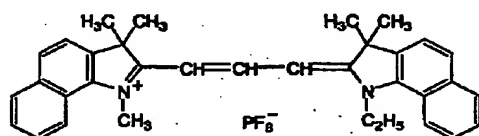
化学式60:



【0082】

【化69】

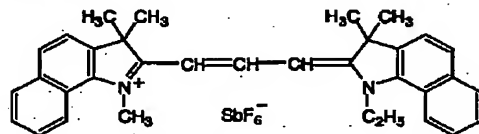
化学式61:



【0083】

【化70】

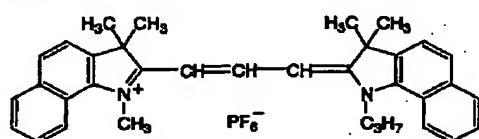
化学式62:



【0084】

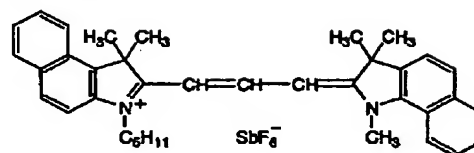
【化71】

化学式63:



* 【化66】

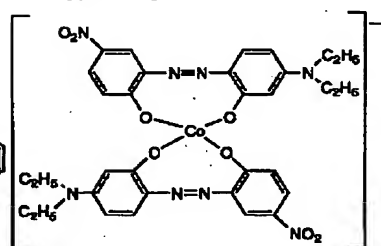
化学式58:



【0080】

【化67】

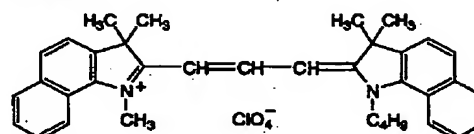
*



【0085】

【化72】

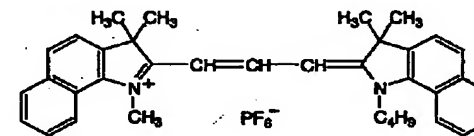
化学式64:



【0086】

【化73】

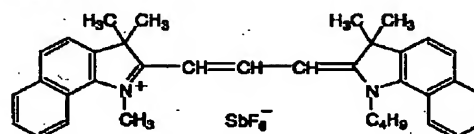
化学式65:



【0087】

【化74】

化学式66:

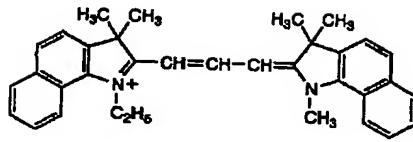


【0088】

【化75】

29

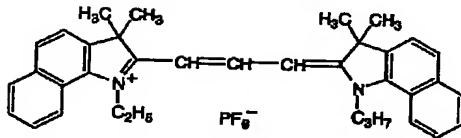
化学式67:



【0089】

【化76】

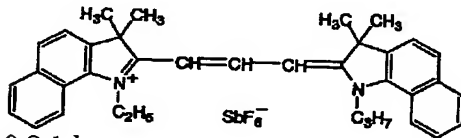
化学式68:



【0090】

【化77】

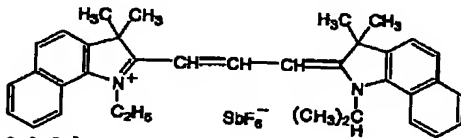
化学式69:



【0091】

【化78】

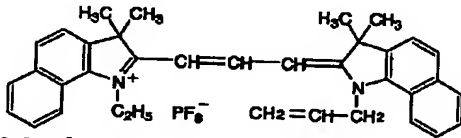
化学式70:



【0092】

【化79】

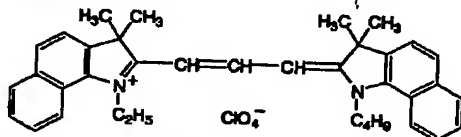
化学式71:



【0093】

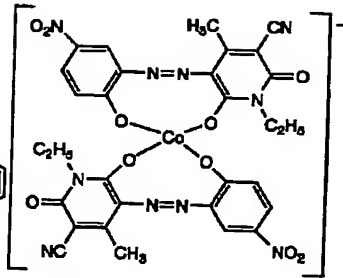
【化80】

化学式72:



【0094】この発明のシアニン色素は種々の方法で製造することができる。経済性を重視するのであれば、活性メチル基を有するベンゾインドレニウム化合物に、適宜の脱離基を有するベンゾインドレニウム化合物を反応させる工程を経由する方法が好適であり、この方法によ

30

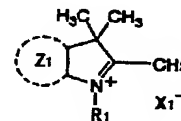


10 るときには、例えば、一般式1に対応するR₁を有する一般式2で表される化合物と、一般式1に対応するR₂を有する一般式3で表される化合物とを反応させるか、あるいは、一般式1に対応するR₁を有する一般式4で表される化合物と、一般式1に対応するR₂を有する一般式5で表される化合物とを反応させることによって、この発明のシアニン色素が好収量で得られる。

【0095】

【化81】

一般式2:

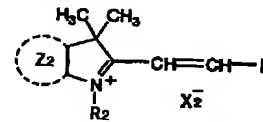


20

【0096】

【化82】

一般式3:

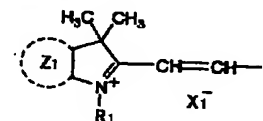


30

【0097】

【化83】

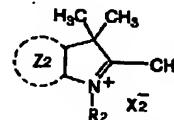
一般式4:



【0098】

40 【化84】

一般式5:



【0099】具体的には、反応容器に一般式2及び一般式3で表される化合物か、あるいは、一般式4及び一般式5で表される化合物をそれぞれ適量とり（通常等モル前後）、必要に応じて、適宜溶剤に溶解し、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭

酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、アンモニア、トリエチルアミン、ピペリジン、ピリジン、ピロリジン、モルホリン、アニリン、N、N-ジメチルアニリン、N、N-ジエチルアニリン、N-メチルピロリドン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセンなどの塩基性化合物、塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸、無水酢酸、無水プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロスルホン酸などの酸性化合物、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、四塩化錫、四塩化チタンなどのルイス酸性化合物を適量加えた後、加熱還流などにより加熱・攪拌しながら周囲温度が周囲温度を上回る温度で反応させる。

【0100】溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブromoエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブromobenゼン、 α -ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、アニソール、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル、ジシクロヘキシル-1, 8-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、フルフラール、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸、無水酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、無水プロピオン酸、酢酸エチル、炭酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、リン酸トリメチルなどの酸及び酸誘導体、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、ジメチルスルホキシドなどの含硫化合物、水などが挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。

【0101】溶剤を用いる場合、一般に、溶剤の量が多くなると反応の効率が低下し、反対に、少なくなると、均一に加熱・攪拌するのが困難になったり、副反応が起こり易くなる。したがって、溶剤の量を重量比で原料化合物全体の100倍まで、通常、5乃至50倍の範囲にするのが望ましい。原料化合物の種類や反応条件にもよ

るけれども、反応は10時間以内、通常、0. 5乃至5時間で完結する。反応の進行は、例えば、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーなどの汎用の方法によってモニターすることができる。反応が完結したら、反応混合物のまま、必要に応じて、通常の対イオン交換反応へ供することによって、所望の対イオンを有するこの発明のシアニン色素を得る。化学式13乃至化学式72で表されるシアニン色素は、いずれも、斯かる方法によって所望量を得ることができる。ちなみに、一般式2乃至一般式5で表されるベンゾインドレニウム化合物は、例えば、同じ特許出願人による特開平10-316655号公報に記載された方法により調製することができる。その一般式2乃至一般式5において、 X_1^- 及び X_2^- は一般式1における X^- と同じか異なる対イオンであり、また、Lは適宜の脱離基であって、通常、アニリノ基、p-トルイジノ基、p-メトキシアニリノ基、p-エトキシカルボニルアニリノ基、N-アセチルアニリノ基などのアニリン又はアニリン誘導体の一価基が採用される。

【0102】斯くして得られるこの発明のシアニン色素は、用途によっては反応混合物のまま用いられることもあるが、通常、使用に先立って、例えば、溶解、抽出、分液、傾斜、濾過、濃縮、薄層クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、結晶化、昇華などの類縁化合物を精製するための通常一般の方法により精製され、必要に応じて、これらの精製方法は組合せて適用される。なお、この発明のシアニン色素をDVD-Rなどの高密度光記録媒体における光吸収剤として用いる場合には、使用に先立って、蒸留、結晶化及び/又は昇華などの方法によって精製しておくのが望ましい。

【0103】次に、この発明のシアニン色素の用途について説明すると、この発明のシアニン色素は、DAAにおける20℃の溶解度が50mg/ml以上と、非ハロゲン溶剤における溶解度が大きいという性質か、あるいは、分解点が272℃を上回り、耐熱性が著しく高いという性質により特徴付けられる。しかも、この発明のシアニン色素は、公知の類縁化合物と同様に、薄膜状態において700nmより短波長の可視光、とりわけ、波長630乃至680nm付近の可視光を実質的に吸収する。したがって、この発明のシアニン色素は、斯かる性質を具備する有機色素化合物が必要とされる、例えば、光記録媒体、光化学的重合、太陽電池及び染色をはじめとする諸分野において多種多様の用途を有するものであり、これらの用途のうち、書込光として700nmより短波長の可視光、とりわけ、波長630乃至680nm付近のレーザー光を用いるDVD-Rなどの高密度光記録媒体における光吸収剤として極めて有用である。

【0104】そこで、この発明のシアニン色素の光記録媒体における用途について説明すると、この発明のシア

ニン色素は、光記録媒体に用いるに際して特殊な処理や操作を必要としないことから、この発明による光記録媒体は従来公知の光記録媒体に準じて作製することができる。例えば、光吸収剤として、この発明によるシアニン色素へ、必要に応じて、記録層における反射率や光吸収率を調節すべく、可視光を実質的に吸収する他の有機色素化合物の1又は複数を含むせしめたり、さらには、汎用の耐光性改善剤、バインダー、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、熱干渉防止剤、可塑剤などを1又は複数添加したうえで有機溶剤に溶解し、溶液を噴霧法、浸漬法、ローラー塗布法、回転塗布法などにより基板の片面へ均一に塗布し、乾燥させて記録層となる光吸収剤による薄膜を形成した後、必要に応じて、反射率が45%以上、望ましくは、55%以上になるように真空蒸着法、化学蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などにより金、銀、銅、白金、アルミニウム、コバルト、錫、ニッケル、鉄、クロムなどの金属か、あるいは、汎用の有機系反射層用材による記録層に密着する反射層を形成したり、傷、埃、汚れなどから記録層を保護する目的で、難燃剤、安定剤、帯電防止剤などを含有せしめた紫外線硬化樹脂や熱硬化樹脂などを回転塗布し、光照射するか加熱して硬化させることにより反射層に密着する保護層を形成する。その後、必要に応じて、上述のようにして記録層、反射層及び保護層を形成した一対の基板を、例えば、接着剤、粘着シートなどにより保護層同士を対向させて貼合せるか、あるいは、保護層に対して基板における同様の材料、形状の保護板を貼り付ける。

【0105】この発明によるシアニン色素と組合せて用いる他の有機色素化合物としては、それが可視光を実質的に吸収し、かつ、光記録媒体の光反射率や光吸収率を調節し得るものであるかぎり、特に制限がない。斯かる有機色素化合物としては、置換基を1又は複数有することあるモノメチン鎖又はジメチン鎖、トリメチン鎖、テトラメチン鎖、ペンタメチン鎖、ヘキサメチン鎖、ヘプタメチン鎖などのポリメチン鎖の両端に置換基を1又は複数有することある、互いに同じか異なるイミダゾリン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、 α -ナフトイミダゾール環、 β -ナフトイミダゾール環、インドール環、イソインドール環、インドレニン環、イソインドレニン環、ベンゾインドレニン環、ピリジノインドレニン環、オキサゾリン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ピリジノオキサゾール環、 α -ナフトオキサゾール環、 β -ナフトオキサゾール環、セリナゾリン環、セリナゾール環、ベンゾセリナゾール環、 α -ナフトセリナゾール環、 β -ナフトセリナゾール環、チアゾリン環、チアゾール環、イソチアゾール環、ベンゾチアゾール環、 α -ナフトチアゾール環、 β -ナフトチアゾール環、テルラゾリン環、テルラゾール環、ベンゾテルラゾール環、 α -ナフトテルラゾ

ール環、 β -ナフトテルラゾール環、さらには、アクリジン環、アントラセン環、イソキノリン環、イソピロール環、イミダノキサリン環、インダンジオン環、インダゾール環、インダリン環、オキサジアゾール環、カルバゾール環、キサテン環、キナゾリン環、キノキサリン環、キノリン環、クロマン環、シクロヘキサンジオン環、シクロペンタンジオン環、シンノリン環、チオジアゾール環、チオオキサゾリドン環、チオフエン環、チオナフテン環、チオバルビツール環、チオヒダントイン環、テトラゾール環、トリアジン環、ナフタレン環、ナフチリジン環、ビベラジン環、ピラジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、ピラゾロン環、ピラン環、ビリジン環、ビリダジン環、ビリミジン環、ビリリウム環、ピロリジン環、ピロリン環、ピロール環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントレン環、フェナントロリン環、フタラジン環、プテリジン環、フラザン環、フラン環、プリン環、ベンゼン環、ベンゾオキサジン環、ベンゾピラン環、モルホリン環、ロダニン環などの環状核が結合してなるシアニン色素に加えて、アクリジン系、アザアヌレン系、アゾ系、アントラキノン系、インジゴ系、インダスレン系、オキサジン系、キサテン系、ジオキサジン系、チアジン系、チオインジゴ系、テトラピラボルフィラジン系、トリフェニルメタン系、トリフェノチアジン系、ナフトキノ系、フタロシアニン系、ベンゾキノ系、ベンゾピラン系、ベンゾフラノン系、ボルフィリン系、ローダミン系の色素が挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。

【0106】耐光性改善剤としては、例えば、ニトロソジフェニルアミン、ニトロソアニリン、ニトロソフェノール、ニトロソナフトールなどのニトロソ化合物や、テトラシアノキノジメタン化合物、ジインモニウム化合物、ビス[2-(α -クロロ-3-メトキシ-4-(2-メトキシエトキシ)ジチオベンジル)ニッケル(商品名「NKX-1199」、株式会社林原生物化学研究所製造)、ホルマザン金属錯体などの金属錯体が用いられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。好ましい耐光性改善剤はホルマザン金属錯体を含んでなるものであり、特に望ましいのは、同じ特許出願人による特願平11-163036号明細書(発明の名称「ホルマザン金属錯体」)に開示された、ホルマザン骨格における5位の位置にビリジン環を有し、かつ、3位の位置にビリジン環若しくはフラン環が結合してなるホルマザン化合物又はその互変異性体の1又は複数を配位子とする、例えば、ニッケル、亜鉛、コバルト、鉄、銅、パラジウムなどとの金属錯体を含んでなるものである。斯かる耐光性改善剤と併用するときには、有機溶剤におけるこの発明のシアニン色素の溶解性を低下させたり、望ましい光特性を実質的に損なうことなく、読取光や環境光などへの露光によるシアニン色素の劣化、退色、変色、

変性などの望ましくない変化を効果的に抑制することができる。特に、ホルマザン金属錯体は、DVD-Rなどの高密度光記録媒体において、既述した有機金属錯体アニオンを対イオンとするこの発明のシアニン色素と、有機金属錯体アニオン以外のアニオンを対イオンとするこの発明のシアニン色素との混合系と組合せて用いることにより、この発明によるシアニン色素の耐光性を効果的に改善するのみならず、光記録媒体の感度、変調特性、解像度及びジッター特性をはじめとする電気特性を著明に改善する。いずれにしても、耐光性改善剤の配合比は、通常、シアニン色素1重量部に対して、耐光性改善剤を0.01乃至1重量部、望ましくは、0.03乃至0.3重量部の範囲で加減しながら含有せしめる。用途によるけれども、有機金属錯体アニオン、とりわけ、アゾ系有機金属錯体アニオンを対イオンとするこの発明のシアニン色素は、自体、耐光性が大きいので、使用に際して、斯かる耐光性改善剤が不用であるか、併用する耐光性改善剤の量を少なくすることができる。

【0107】この発明のシアニン色素は、諸種の有機溶剤において実用上支障のない溶解性を発揮するので、シアニン色素を基板に塗布するための有機溶剤にも制限がない。したがって、この発明による光記録媒体の作製にあつては、例えば、光記録媒体の作製に頻用されるTFP若しくはDAAか、あるいは、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、イソプロピルシクロヘキサン、tert-ブチルシクロヘキサン、オクタン、シクロオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジブromoエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブromoベンゼン、 α -ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、2-メトキシエタノール（メチルセロソルブ）、2-エトキシエタノール（エチルセロソルブ）、2-イソプロポキシ-1-エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブタノール、1-メトキシ-2-ブタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、4-メトキシ-1-ブタノール、イソブチルアルコール、ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾールなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン、アニソール、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなど

のエーテル類、フルフラール、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、磷酸トリメチルなどのエステル類、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチル磷酸トリアミドなどのアミド類、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、エチレンジアミン、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、N-メチルピロリドンなどのアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫化合物をはじめとするDAAやTFP以外の汎用の有機溶剤から選択し、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。

【0108】とりわけ、この発明のシアニン色素は、例えば、TFP、DAAなどの蒸発し易い有機溶剤における溶解度が大きいので、斯かる溶剤にこの発明のシアニン色素を溶解し、基板へ塗布しても、乾燥後、色素の結晶が出現したり、記録層の膜厚や表面が不均一になることがない。ことに、この発明のシアニン色素をDAAなどのアルコール類に溶解して基板へ塗布するときには、溶剤によって基板を傷めたり、環境を汚染し難くなる。

【0109】基板も汎用のものでよく、通常、圧出成形法、射出成形法、圧出射出成形法、フォトリソ法（2P法）、熱硬化一体成形法、光硬化一体成形法などにより適宜の材料を最終用途に応じて、例えば、直径12cm、厚さ0.1乃至1.2mmのディスク状に形成し、これを単板で用いるか、あるいは、粘着シート、接着剤などにより適宜貼合せて用いる。基板の材料としては、実質的に透明で、波長400乃至800nmの範囲で80%以上、望ましくは、90%以上の光透過率を有するものであれば、原理上、材質は問わない。個々の材料としては、例えば、ガラス、セラミックのほかに、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン（スチレン共重合体）、ポリメチルペンテン、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート・ポリスチレン-アロイ、ポリエステルカーボネート、ポリフタレートカーボネート、ポリカーボネートアクリレート、非晶性ポリオレフィン、メタクリレート共重合体、ジアリルカーボネートジエチレングリコール、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などのプラスチックが挙げられ、通常、ポリカーボネートが頻用される。プラスチック製基板の場合、同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部は、通常、成形の際にトラック内周に転写される。その凹部は、形状については特に制限はないものの、平均幅が0.3乃至0.8 μ mの範囲になるように、また、深さが70乃至200nmの範囲になるようにするのが望ましい。

【0110】この発明によるシアニン色素は、粘度を勘

案しながら、前述のごとき有機溶剤における濃度0.5乃至5% (w/w) の溶液にして、乾燥後の記録層の厚みが10乃至1,000nm、望ましくは、50乃至300nmになるように基板へ均一に塗布される。なお、溶液の塗布に先立って、基板の保護や接着性の改善などを目的に、必要に応じて、基板へ下引層を設けてもよく、下引層の材料としては、例えば、イオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然樹脂、シリコン、液状ゴムなどの高分子物質が挙げられる。また、バインダーを用いる場合には、ニトロセルロース、磷酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、パルミチン酸セルロース、酢酸・プロピオン酸セルロースなどのセルロースエステル類、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロースなどのセルロースエーテル類、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどのビニル樹脂、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、無水マレイン酸共重合体などの共重合樹脂類、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどのアクリル樹脂類、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル類、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類などのポリマーが単独又は組合せて、重量比で、シアニン色素の0.01乃至10倍用いられる。

【0111】この発明による光記録媒体の使用方法について説明すると、この発明によるDVD-Rなどの高密度光記録媒体は、例えば、AlGaInP系、GaAsP系、GaAlAs系、InGaP系、InGaAsP系若しくはInGaAlP系の半導体レーザー、あるいは、第二高調波発生素子(SHG素子)と組合せたYAGレーザーなどによる700nmより短波長の可視光、とりわけ、波長630乃至680nm付近のレーザー光を用いて諸種の情報を高密度に書き込むことができる。読取には、書込におけると同様の波長か、あるいは、それをやや上回るか下回る波長のレーザー光を用いる。書込、読取の際のレーザー出力について言えば、この発明のシアニン色素と組合せて用いる耐光性改善剤の種類と配合量にもよるけれども、この発明による光記録媒体においては、情報を書き込むときのレーザー出力は、ビットが形成されるエネルギーの閾値を越えて比較的強めに、一方、書き込まれた情報を読み取る際の出力は、その閾値を下回って比較的弱めに設定するのが望ましい。一般的には、5mWを上回る出力、通常、10乃至50mWの範囲で書き込み、読取は5mW以下の出力、

通常、0.1乃至5mWの範囲で加減する。記録された情報は、光ピックアップにより、光記録媒体の記録面におけるビットとビットが形成されていない部分の反射光量又は透過光量の変化を検出することによって読み取る。

【0112】斯くして、この発明による光記録媒体においては、700nmより短波長の可視光、とりわけ、波長630乃至680nm付近のレーザー光による光ピックアップを用いることによって、現行の標準的なCD-Rに採用されている1.6μmを下回るトラックピッチで、0.834μm/ビットを下回るビット長の安定にして微小なビットを高密度に形成することができる。したがって、例えば、直径12cmのディスク状基板を用いる場合には、公知のシアニン色素では容易に達成できなかった、記録容量が片面で0.682GBを遥かに越え、画像情報及び音声情報を約2時間分記録できる極めて高密度の光記録媒体を実現できることとなる。

【0113】この発明による光記録媒体は、文字情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に記録することができるので、文書、データ、コンピュータープログラムなどを記録・管理するための民生用及び業務用記録媒体として極めて有用である。この発明による光記録媒体を用い得る個々の業種と情報の形態としては、例えば、建設・土木における建築・土木図面、地図、道路・河川台帳、アパチュアカード、建築物見取図、災害防止資料、配線図、配置図、新聞・雑誌情報、地域情報、工事報告書など、製造における設計図、成分表、処方、商品仕様書、商品価格表、パーツリスト、メンテナンス情報、事故・故障事例集、苦情処理事例集、製造工程表、技術資料、デッサン、ディテール、自社作品集、技術報告書、検査報告書など、販売における顧客情報、取引先情報、会社情報、契約書、新聞・雑誌情報、営業報告書、企業信用調査、在庫一覧など、金融における会社情報、株価記録、統計資料、新聞・雑誌情報、契約書、顧客リスト、各種申請・届出・免許・許認可書類、業務報告書など、不動産・運輸における物件情報、建築物見取図、地図、地域情報、新聞・雑誌情報、リース契約書、会社情報、在庫一覧、交通情報、取引先情報など、電力・ガスにおける配線・配管図、災害防止資料、作業基準表、調査資料、技術報告書など、医療におけるカルテ、病歴・症例ファイル、医療関係図など、塾・予備校におけるテキスト、問題集、教育用資料、統計資料など、大学・研究所における学術論文、学会記録、研究月報、研究データ、文献及び文献のインデックスなど、情報における調査データ、論文、特許公報、天気図、データ解析記録、顧客ファイルなど、法律における判例など、各種団体における会員名簿、過去帳、作品記録、対戦記録、大会記録など、観光における観光情報、交通情報など、マスコミ・出版における自社出版物のインデックス、新聞・雑誌情報、人物ファイル、スポ

ーツ記録、テロップファイル、放送台本など、官庁関係における地図、道路・河川台帳、指紋ファイル、住民票、各種申請・届出・免許・許認可書類、統計資料、公共資料などが挙げられる。とりわけ、1回のみ書き込めるこの発明の光記録媒体は、記録情報が改竄されたり消去されてはならない、例えば、カルテや公文書などの記録保存に加えて、美術館、図書館、博物館、放送局などの電子ライブラリーとして極めて有用である。

【0114】この発明による光記録媒体のやや特殊な用途としては、コンパクトディスク、デジタルビデオディスク、レーザーディスク（登録商標）、MD（光磁気ディスクを用いる情報記録システム）、CDV（コンパクトディスクを利用するレーザーディスク）、DAT（磁気テープを利用する情報記録システム）、CD-ROM（コンパクトディスクを利用する読取専用メモリ）、DVD-ROM（デジタルビデオディスクを利用する読取専用メモリ）、DVD-RAM（デジタルビデオディスクを利用する書込可能な読取メモリ）、デジタル写真、映画、ビデオソフト、オーディオソフト、コンピュータグラフィック、出版物、放送番組、コマーシャルメッセージ、ゲームソフトなどの編集、校正、さらには、大型コンピュータ、カーナビゲーション用の外部プログラム記録手段としての用途が挙げられる。

【0115】以上においては、この発明によるシアニン色素の光記録媒体の分野における用途として、書込光として700nmより短波長の可視光を用いる有機系光記録媒体への適用例を中心に説明してきた。しかしながら、光記録媒体の分野において、この発明によるシアニン色素の用途はDVD-Rなどの高密度光記録媒体だけではなく、CD-Rなどの現行の光記録媒体において、例えば、波長775乃至795nmのレーザー光を実質的に吸収する他の有機色素化合物の1又は複数と組合せることによって、その光記録媒体における光吸収率や光反射率を調節したり補正するための材料としても有利に用いることができる。また、書込光として700nmより短波長の可視光を用いる有機系光記録媒体へ適用する場合であっても、この発明のシアニン色素をして基板上に直接ビットを形成せしめるのではなく、より長波長の、例えば、775乃至795nmのレーザー光を実質的に吸収する他の有機色素化合物の1又は複数と組合せることによって、波長630乃至680nm付近のレーザー光による励起エネルギーをこの発明のシアニン色素を介してこれらの有機色素化合物へ移動させ、もって、後者の化合物を分解することによって、間接的にビットを形成してもよい。さらに言えば、この発明でいう光記録媒体とは、この発明のシアニン色素が700nmより短波長の可視光を実質的に吸収するという性質を利用する記録媒体全般を意味するものであって、有機系のもの以外に、例えば、有機色素化合物の光吸収に伴う発熱による発色剤と顕色剤との化学反応を利用する感熱発色方

式や、基板の表面に設けられた周期的な凹凸パターンが斯かる発熱によって平坦化される現象を利用する、いわゆる、「蛾の目方式」のものであってもよい。

【0116】既述のとおり、この発明のシアニン色素は、主としてシアニン色素により記録層を構成し、書込光として、波長が700nmを越え、800nmを越えない可視光、通常、波長775乃至795nm付近のレーザー光を用いる、例えば、CD-Rにおける耐光性改善剤としても有用である。斯かる光記録媒体において、この発明によるシアニン色素と組合せて用いるシアニン色素としては、ペンタメチン鎖の両端に互いに同じか異なる1H-ベンゾ[e]インドル骨格又は3H-ベンゾ[g]インドル骨格のいずれかを有する、例えば、同じ特許出願人らによる特開平3-203692号公報、特開平3-203693号公報、特開平5-238149号公報、特開平6-199045号公報などに記載されたペンタメチン系シアニン色素が挙げられる。これらのシアニン色素に対するこの発明のシアニン色素の添加量としては、添加量が少ないと、所期の耐光性改善が得られず、反対に、多いと、光記録媒体の電気特性が悪化することから、通常、他のシアニン色素の0.5乃至50%（w/w）、望ましくは、3乃至30%（w/w）の範囲で加減する。この場合、耐光性改善剤として、この発明によるシアニン色素とともに、必要に応じて、他の耐光性改善剤を1又は複数組合せて用いてもよく、とりわけ、ホルマザン金属錯体は、薄膜状態において、この発明によるシアニン色素や他のシアニン色素と良好なアモルファス性を発揮し、耐熱性も大きいので、特に好ましい。

【0117】この発明によるシアニン色素を、例えば、CD-Rなどの書込光として700nmより長波長の可視光を用いる耐光性改善剤として用いる場合、必ずしも、この発明のシアニン色素を記録層へ含有せしめる必要はない。例えば、この発明によるシアニン色素を、既述のバインダーの1又は複数とともに下引層へ含有せしめるか、あるいは、必要に応じて、既述のバインダーの1又は複数とともに適宜有機溶剤に溶解し、溶液を基板の外表面、すなわち、書込光を照射する面の全体又は一部へ塗布することによって、この発明のシアニン色素による保護膜を形成する。斯かる下引層や保護膜は、基板を透過した自然光や人工光などの環境光から記録層を保護し、光記録媒体の耐久性、とりわけ、ジッター特性、ブロッケラー率をはじめとする電気特性を大幅に改善することができる。基板の外表面へ溶液を塗布する場合、溶液を印刷材料、塗料として用いることによって、基板の外表面へ、例えば、文字、模様、絵、数字、記号などを印刷したり記入することができる。

【0118】さらに、この発明のシアニン色素は700nmより短波長の可視光を実質的に吸収することから、斯かるシアニン色素を含んでなるこの発明の光吸収剤

は、光記録媒体における用途に加えて、例えば、重合性化合物を可視光へ露光させることによって重合させるための材料、太陽電池を増感させるための材料、色素レーザーにおけるレーザー作用物質、さらには、諸種の衣料を染色するための材料としても有用である。また、この発明の光吸収剤を、必要に応じて、紫外領域、可視領域及び又は赤外領域の光を吸収する他の光吸収剤の1又は複数とともに、衣料一般や、衣料以外の、例えば、ドレープ、レース、ケースメント、プリント、ベネシャンブラインド、ロールスクリーン、シャッター、のれん、毛布、布団、布団側地、布団カバー、布団綿、シーツ、座布団、枕、枕カバー、クッション、マット、カーベット、寝袋、テント、自動車の内装材、ウインドガラス、窓ガラスなどの建寝装用品、紙おむつ、おむつカバー、眼鏡、モノクル、ローネットなどの保健用品、靴の中敷、靴の内張地、鞆地、風呂敷、傘地、バラソル、ぬいぐるみ及び照明装置や、例えば、ブラウン管ディスプレイ、液晶ディスプレイ、電界発光ディスプレイ、プラズマディスプレイなどを用いるテレビジョン受像機やパーソナルコンピューターなどの情報表示装置用のフィルター類、パネル類及びスクリーン類、サングラス、サンルーフ、サンバイザー、PETボトル、貯蔵庫、ビニールハウス、寒紗紗、光ファイバー、プリペイドカード、電子レンジ、オーブンなどの覗き窓、さらには、これらの物品を包装、充填又は収納するための包装用材、充填用材、容器などに用いるときには、生物や物品における自然光や人工光などの環境光による障害や不都合を防止したり低減することができるだけでなく、物品の色彩、色調、風合などを整えたり、物品から反射したり透過する光を所望の色バランスに整えることができる実益がある。

【0119】この発明の実施の形態につき、以下、実施例に基づいて説明する。

【0120】

【実施例1】〈シアニン色素〉反応容器に1-ブチル-3,3-ジメチル-2-[(フェニルアミノ)エチル]ベンゾインドレニウム=トシレート15g、1-エチル-2,3,3-トリメチルベンゾインドレニウム=トシレート10.4g及びアセトニトリル30mlをとり、室温下で攪拌しながら無水酢酸3.3mlを添加した後、トリエチルアミン9.7mlを滴々加え、1時間反応させた。反応混合物に水を適量加え、暫時静置した後、傾斜により水層を除去し、適量のメタノールを加え、加熱溶解させた。溶液を濾過し、攪拌しながら、濾液に六弗化磷酸アンモニウム11.3gの水溶液20mlを滴々加え、温浴上で70℃で30分間加熱した後、冷却した。その後、析出した結晶を濾取したところ、化学式19で表されるシアニン色素の金緑色結晶が10.5g得られた。

【0121】この結晶の一部をとり、常法にしたがって

測定したところ、融点は245乃至252℃であった。

【0122】

【実施例2】〈シアニン色素〉六弗化磷酸アンモニウムの全量を六弗化アンチモン酸カリウム9.14gに変更した以外は実施例1におけると同様にして反応させたところ、化学式20で表されるシアニン色素の金緑色結晶が12.0g得られた。

【0123】この結晶の一部をとり、常法にしたがって測定したところ、融点は228乃至232℃であった。

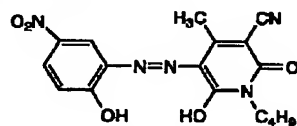
【0124】

【実施例3】〈シアニン色素〉反応容器にアセトニトリル120mlをとり、化学式77で表されるアゾ化合物12.2gと二酢酸コバルト四水和物4.0gとを加え、65℃で加熱・攪拌しながら、トリエチルアミン11.7mlを滴々加えた後、この状態で1時間反応させた。反応混合物を濾過し、濾液からアセトニトリルを略2/3まで留去した後、エタノール100mlを加え、分散させた後、室温下で暫時放置した。析出した結晶を濾取し、エタノールと水とで洗浄した後、乾燥したところ、化学式4で表されるアゾ系有機金属錯体アニオンのトリエチルアンモニウム塩の緑茶色結晶が得られた。結晶の一部をとり、常法にしたがって測定したところ、このトリエチルアンモニウム塩はメタノール溶液において波長479nmに吸収極大を有し、融点は327.8℃であった。

【0125】

【化85】

化学式77:



【0126】次に、反応容器にアセトニトリル200mlをとり、これに化学式41で表されるシアニン色素5.0gと、上記のようにして得られた化学式4で表されるアゾ系有機金属錯体アニオンのトリエチルアンモニウム塩6.75gのアセトニトリル溶液337mlとを加え、80℃で加熱・攪拌して反応させた後、アセトニトリルを留去し、残渣にエタノール400mlを加え、60℃で約30分間加熱した後、冷却した。析出した結晶を濾取し、水とエタノールで洗浄した後、乾燥したところ、アゾ系有機金属錯体アニオンを対イオンとする、化学式43で表されるシアニン色素の輝緑色結晶9.4gが得られた。

【0127】

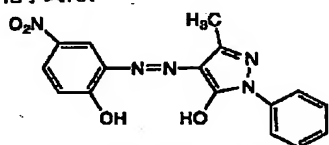
【実施例4】〈シアニン色素〉反応容器にアセトニトリル40mlをとり、これに化学式78で表されるアゾ化合物7.08gと二酢酸コバルト四水和物2.57gとを加え、65℃で加熱・攪拌しながら、トリエチルアミン7.5mlを滴々加えた後、同じ温度で1時間加熱・攪

拌して反応させた。反応混合物を濾過し、濾液からアセトニトリルを略2/3まで留去した後、エタノール80 mlを加え、分散させた後、室温下で暫時放置した。その後、析出した結晶を濾取し、エタノールと水とで洗浄した後、乾燥したところ、化学式6で表されるアゾ系有機金属錯体アニオンのトリエチルアンモニウム塩の緑茶色結晶が得られた。結晶の一部をとり、常法にしたがって測定したところ、このトリエチルアンモニウム塩はメタノール溶液において波長465 nmに吸収極大を有し、融点は270.2℃であった。

【0128】

【化86】

化学式78:



【0129】次に、反応容器にアセトニトリル200 mlをとり、化学式15で表されるシアニン色素6.2 gと、上記のようにして得られた化学式6で表されるアゾ系有機金属錯体アニオンのトリエチルアンモニウム塩10 gのアセトニトリル溶液1.000 mlとを加え、80℃で加熱・攪拌して反応させた後、アセトニトリルを略2/3まで留去し、放冷した。析出した結晶を濾取し、エタノールで洗浄した後、乾燥したところ、アゾ系有機金属錯体アニオンを対イオンとする、化学式22で表されるシアニン色素の輝緑色結晶が4.8 g得られた。

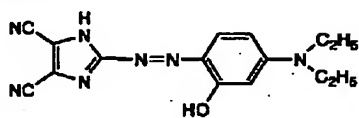
【0130】

【実施例5】〈シアニン色素〉反応容器にアセトニトリル40 mlをとり、化学式79で表されるアゾ化合物10 gと二酢酸コバルト四水和物3.98 gとを加え、65℃で加熱・攪拌しながら、トリエチルアミン8.47 mlを滴々加えた後、この状態で1時間反応させた。その後、反応混合物を実施例3におけると同様に処理したところ、化学式12で表されるアゾ系有機金属錯体アニオンのトリエチルアンモニウム塩の緑茶色結晶が得られた。結晶の一部をとり、常法にしたがって測定したところ、このトリエチルアンモニウム塩はメタノール溶液において波長537 nmに吸収極大を有した。

【0131】

【化87】

化学式79:



【0132】次に、反応容器にアセトニトリル150 mlをとり、化学式33で表されるシアニン色素2.3 gと、上記のようにして得られた化学式12で表されるア

ゾ系有機金属錯体アニオンのトリエチルアンモニウム塩2.2 gのアセトニトリル溶液500 mlとを加え、80℃で加熱・攪拌して反応させた。反応混合物を実施例3におけると同様に処理したところ、化学式35で表されるシアニン色素の輝濃茶緑色結晶9.4 gが得られた。

【0133】この発明のシアニン色素は、構造によって仕込条件や収率に若干の違いはあるものの、化学式13乃至化学式72で表されるものを含めて、いずれも、実施例1乃至実施例5の方法によるか、あるいは、それらの方法に準じて所望量を製造することができる。

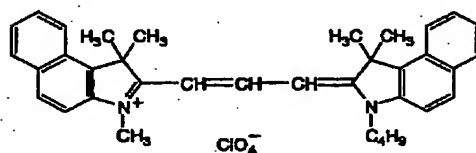
【0134】

【実施例6】〈シアニン色素の光吸収特性〉表1に示すこの発明のシアニン色素につき、常法にしたがって、メタノール溶液にしたときと、ガラス板上に製膜したときの可視吸収スペクトルをそれぞれ測定した。併行して、化学式73乃至化学式76で表される公知の類縁化合物につき、同様にして可視吸収スペクトルを測定した。溶液状態及び薄膜状態における各シアニン色素の吸収極大波長を表1に示す。化学式20で表されるこの発明のシアニン色素と、化学式74で表される公知の類縁化合物については、それぞれ、図1及び図2に溶液状態及び薄膜状態における可視吸収スペクトルを示す。

【0135】

【化88】

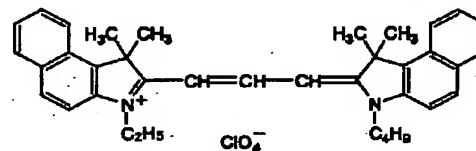
化学式73:



【0136】

【化89】

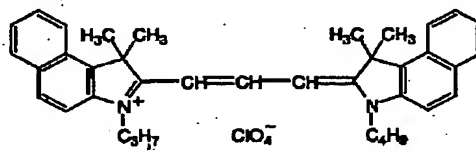
化学式74:



【0137】

【化90】

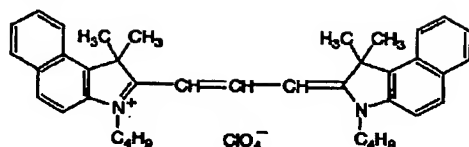
化学式75:



【0138】

【化91】

化学式76:



* [0139]

[表1]

*

シアニン色素				吸収極大(nm)		溶解度 (mg/ml)	分解点 (℃)	備考
化学式	R ₁	R ₂	X ⁻	溶液	薄膜			
化学式 16	CH ₃	CH ₃	化学式 4	584	605	1.1	314.5	本発明
化学式 42	CH ₃	CH ₃	化学式 1	590	612	0.26	317.7	本発明
化学式 43	CH ₃	CH ₃	化学式 4	591	617	2.7	304.7	本発明
化学式 13	CH ₃	C ₄ H ₉	PF ₆ ⁻	586	613	143	264.7	本発明
化学式 14	CH ₃	C ₄ H ₉	SbF ₆ ⁻	586	613	73	279.8	本発明
化学式 19	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	PF ₆ ⁻	587	610	23	281.6	本発明
化学式 20	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	SbF ₆ ⁻	587	612	140	281.8	本発明
化学式 21	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	化学式 4	587	611	2.8	307.9	本発明
化学式 29	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	SbF ₆ ⁻	588	613	36	293.3	本発明
化学式 30	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	PF ₆ ⁻	588	613	15	289.4	本発明
化学式 31	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	SbF ₆ ⁻	588	613	141	285.0	本発明
化学式 50	C ₄ H ₉	CH ₃	ClO ₄ ⁻	593	626	64	261.3	本発明
化学式 56	C ₄ H ₉	CH ₃	化学式 1	592	625	187	261.4	本発明
化学式 53	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	ClO ₄ ⁻	594	627	>200	244.5	本発明
化学式 33	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	SbF ₆ ⁻	589	613	61	294.2	本発明
化学式 34	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	化学式 4	587	613	1.1	310.6	本発明
化学式 35	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	化学式 12	586	613	6.4	280.1	本発明
化学式 38	C ₅ H ₁₁	C ₄ H ₉	ClO ₄ ⁻	587	613	>190	262.7	本発明
化学式 39	C ₅ H ₁₁	C ₄ H ₉	SbF ₆ ⁻	588	613	88	281.8	本発明
化学式 40	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	SbF ₆ ⁻	588	613	94	257.3	本発明
化学式 73	CH ₃	C ₄ H ₉	ClO ₄ ⁻	585	612	42	242.2	対照
化学式 74	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	ClO ₄ ⁻	587	612	22	271.5	対照
化学式 75	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	ClO ₄ ⁻	588	613	19	269.0	対照
化学式 76	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	ClO ₄ ⁻	588	613	17	266.1	対照

【0140】表1の結果から明らかなように、この発明のシアニン色素は、いずれも、化学式73乃至化学式76で表される公知の類縁化合物と同様、溶液状態においては波長580乃至600nmに、また、薄膜状態においては波長600乃至630nmに吸収極大を示した。また、図1及び図2の可視吸収スペクトルに見られるとおり、化学式20で表されるこの発明によるシアニン色素の長波長側の吸収端は、化学式74で表される公知の類縁化合物と同様、薄膜状態において波長700nm付近まで延展していた。これらの結果は、この発明のシアニン色素が薄膜状態において700nmより短波長の可視光、とりわけ、波長630乃至680nmのレーザー光を実質的に吸収し、DVD-Rなどの高密度光記録媒体において有用であることを物語っている。

【0141】

【実施例7】〈シアニン色素の溶解性〉表1に示すこの発明のシアニン色素につき、常法にしたがってDAAにおける20℃の溶解度を測定した。併行して、化学式7

3乃至化学式76で表される公知の類縁化合物についても同様に溶解度を測定した。結果を表1に示す。

【0142】表1の結果から明らかなように、この発明によるシアニン色素の多くは、DAAにおいて、化学式73乃至化学式76で表される公知の類縁化合物を凌駕する溶解度を示した。すなわち、公知の類縁化合物の溶解度が50mg/ml未満であったのに対して、試験に供したこの発明によるシアニン色素は、いずれも、公知の類縁化合物とほぼ同等か、公知の類縁化合物を有意に上回る溶解度を示した。

【0143】

【実施例8】〈シアニン色素の分解点〉被検試料として、表1に示すシアニン色素をそれぞれ適量とり、デジタル熱分析計（商品名「TG/DTA220型」、セイコー電子工業株式会社製造）を用いる通常の示差熱分析（以下、「DTA」と略記する。）及び熱重量分析（以下「TGA」と略記する。）に供することによって分解点（TGAにおいて、被検試料の重量が減少し始める温

47

度)を調べた。併行して、化学式73乃至化学式76で表される公知の類縁化合物についても同様の分析をした。結果を表1に示す。化学式19で表されるこの発明のシアニン色素については、図3にDTA及びTGAの分析結果を示す。また、DTA及びTGAにおいて、昇熱温度は10℃/分の昇温モードに設定した。

【0144】表1及び図3の結果に見られるとおり、化学式73乃至化学式76で表される公知の類縁化合物が、いずれも、272℃を下回る分解点を示したのに対して、試験に供したこの発明によるシアニン色素の多くは、公知の類縁化合物を有意に上回る分解点を示し、耐熱性がより大きいことを物語っていた。基板のガラス転移温度にもよるけれども、耐熱性の低い色素は、一般に、光記録媒体において光吸収剤として用いると、低出力のレーザー光で情報を書き込める利点がある半面、読取に際して、レーザー光に長時間露光すると、蓄積した熱によって記録面におけるビット周辺やビットが形成されていない部分が変形し、ジッターや読取エラーが発生し易くなる。この発明のシアニン色素の分解点が高いことにより、ジッターや読取エラーが少なく、読取光や自然光などの環境光への露光に対して安定な高密度光記録媒体が得られることを物語っている。

【0145】

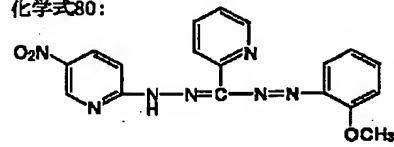
【実施例9】〈光記録媒体〉化学式15、化学式19、化学式20、化学式31又は化学式41のいずれかで表されるシアニン色素を光吸収剤としてTFPに濃度2.0% (w/w) になるように加え、さらに、耐光性改善剤として、中心原子としてのニッケル原子へ化学式80で表されるホルマザン化合物が2分子結合してなるホルマザン金属錯体を濃度0.2% (w/w) になるように添加し、暫時加熱した後、超音波を印加して溶解した。常法にしたがって、この溶液を膜濾過した後、トラックの内周へ同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部(トラックピッチ0.74μm、幅0.03μm、深さ76nm)を射出成形により転写しておいたポリカーボネート製のディスク状基板(直径12cm、厚さ0.6mm)の片面へ均一に回転塗布し、乾燥して厚さ100nmの記録層を形成した。その後、基板へ銀を100nmの厚さになるように蒸着して記録層に密着する反射層を形成し、さらに、その反射層へ公知の紫外線硬化樹脂(商品名「ダイキュアクリアSD1700」、大日本インキ化学工業株式会社製造)を均一に回転塗布し、光照射して反射層に密着する保護層を形成した後、保護層に密着させてポリカーボネート製のディスク状保護板(直径12cm、厚さ0.6mm)を貼り付けることによって5種類の光記録媒体を作製した。

【0146】

【化92】

48

化学式80:



【0147】感度、変調特性、解像度、ジッター特性などの電気特性に優れた本例の光記録媒体は、いずれも、4GBを越える記録容量を有し、700nmより短波長の可視光、とりわけ、波長630乃至680nm付近のレーザー光による光ピックアップを用いることにより、大量の文書情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に書き込むことができる。なお、発振波長658nmの半導体レーザー素子を用いて情報を書き込んだ本例の光記録媒体の記録面を電子顕微鏡で観察したところ、1μmを下回る微小なビットが1μmを下回るトラックピッチで高密度に形成されていた。

【0148】

【実施例10】〈光記録媒体〉実施例9において、ホルマザン金属錯体を汎用のジインモニウム化合物(商品名「IRG022」、日本火薬株式会社製造)に変更した以外は実施例9におけると同様にして、5種類の光記録媒体を作製した。

【0149】感度、変調特性、解像度、ジッター特性などの電気特性に優れた本例の光記録媒体は、いずれも、4GBを越える記録容量を有し、700nmより短波長の可視光、とりわけ、波長630乃至680nm付近のレーザー光による光ピックアップを用いることにより、大量の文書情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に書き込むことができる。なお、発振波長658nmの半導体レーザー素子を用いて情報を書き込んだ本例の光記録媒体の記録面を電子顕微鏡で観察したところ、1μmを下回る微小なビットが1μmを下回るトラックピッチで高密度に形成されていた。

【0150】

【実施例11】〈光記録媒体〉化学式13、化学式29又は化学式50のいずれかで表されるシアニン色素を光吸収剤としてDAAに濃度2.0% (w/w) になるように加え、暫時加熱した後、超音波を印加して溶解した。常法にしたがって、この溶液を膜濾過した後、トラックの内周へ同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部(トラックピッチ0.74μm、幅0.03μm、深さ76nm)を射出成形により転写しておいたポリカーボネート製のディスク状基板(直径12cm、厚さ0.6mm)の片面へ均一に回転塗布し、乾燥して厚さ100nmの記録層を形成した。その後、基板へ銀を100nmの厚さになるように蒸着して記録層に密着する反射層を形成し、さらに、その反射層へ公知の紫外線硬化樹脂(商品名「ダイキュアクリアSD1700」、大日本インキ化学工業株式会社製造)を均一に回転塗布し、光照射して反射層に密着する保護層を形

成した後、保護層に密着させてポリカーボネート製のディスク状保護板(12cm、厚さ0.6mm)を貼り付けることによって3種類の光記録媒体を作製した。

【0151】感度、変調特性、解像度、ジッター特性などの電気特性に優れた本例の光記録媒体は、いずれも、4GBを越える記録容量を有し、700nmより短波長の可視光、とりわけ、波長630乃至680nm付近のレーザー光による光ピックアップを用いることにより、大量の文書情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に書き込むことができる。なお、発振波長658nmの半導体レーザー素子を用いて情報を書き込んだ本例の光記録媒体の記録面を電子顕微鏡で観察したところ、1μmを下回る微小なビットが1μmを下回るトラックピッチで高密度に形成されていた。

【0152】

【実施例12】〈光記録媒体〉実施例9において、光吸収剤を化学式15で表されるシアニン色素と化学式16で表されるシアニン色素との混合物(重量比1:1)か、あるいは、化学式41で表されるシアニン色素と化学式43で表されるシアニン色素との混合物(重量比1:1)を用いた以外は実施例9におけると同様にし

て、2種類の光記録媒体を作製した。

【0153】感度、変調特性、解像度、ジッター特性などの電気特性が特に優れた本例の光記録媒体は、いずれも、4GBを越える記録容量を有し、700nmより短波長の可視光、とりわけ、波長630乃至680nm付近のレーザー光による光ピックアップを用いることにより、大量の文書情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に書き込むことができる。なお、発振波長658nmの半導体レーザー素子を用いて情報を書き込んだ本例の光記録媒体の記録面を電子顕微鏡で観察したところ、1μmを下回る微小なビットが1μmを下回るトラックピッチで高密度に形成されていた。

【0154】

【発明の効果】以上説明したとおり、この発明は新規なシアニン色素の創製と、その産業上有用な諸特性の発見に基づくものである。この発明のシアニン色素は、700nmより短波長の可視光を実質的に吸収するうえに、DAAをはじめとする諸種の有機溶剤に溶解し易く、耐熱性が高い。したがって、この発明のシアニン色素は、DVD-Rにおけるがごとく、書込光として700

nmより短波長の可視光、とりわけ、波長630乃至680nm付近のレーザー光を用い、情報の書込に際して、限られた記録面に安定にして微小なビットを高密度に形成しなければならない光記録媒体の光吸収剤として極めて有用である。

【0155】斯かるシアニン色素を光吸収剤として用い、700nmより短波長の可視光、とりわけ、波長630乃至680nm付近のレーザー光により情報を書き込むこの発明の有機系光記録媒体は、現行のCD-Rと比較して、安定にしてより微小なビットをより小さなトラックピッチで高密度に形成できることから、文字情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を桁違いに大量且つ高密度に記録できることとなり、その結果として、情報記録に要する1ビット当りの価格を大幅に下げることができる実益がある。

【0156】さらに、この発明のシアニン色素は、700nmより長波長の可視光を実質的に吸収することなく他のシアニン色素の耐光性を著明に改善するので、DVD-Rなどの高密度光記録媒体における光吸収剤としての用途に加えて、例えば、700nmより長波長の可視光を実質的に吸収する他のシアニン色素により記録層を構成し、かつ、書込光として波長775乃至795nm付近のレーザー光を用いる現行のCD-R、とりわけ、高速書込可能なCD-Rにおける耐光性改善剤としても有利に用いることができる。

【0157】斯くも有用なシアニン色素は、活性メチル基を有するベンゾインドレニウム化合物と、適宜の脱離基を有するベンゾインドレニウム化合物とを反応させる工程を経由するこの発明の製造方法により、所望量を容易に得ることができる。

【0158】斯くも顕著な効果を奏するこの発明は、斯界に貢献すること誠に多大な、意義のある発明であると言える。

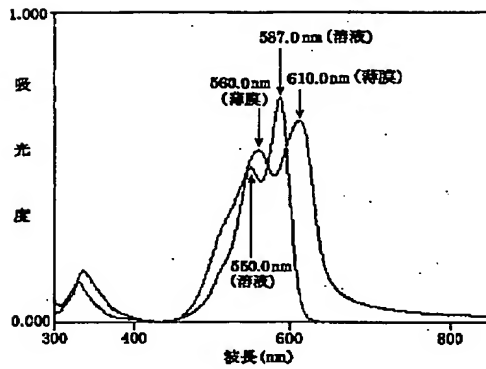
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明によるシアニン色素の可視吸収スペクトルである。

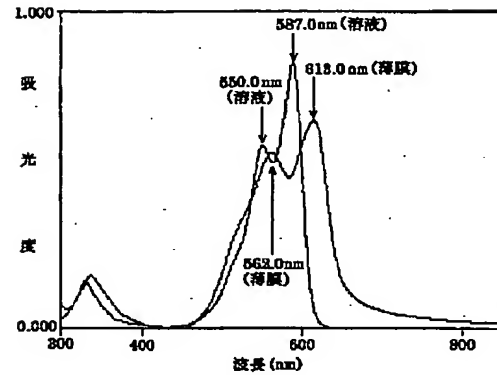
【図2】公知の類縁化合物の可視吸収スペクトルである。

【図3】この発明によるシアニン色素のDTA及びTGAの結果を示す図である。

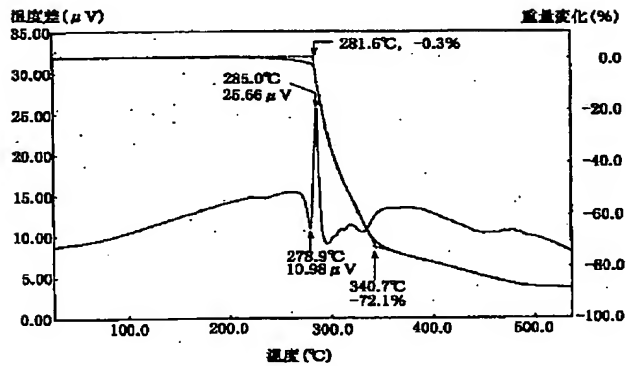
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.
G11B 7/24識別記号
522FI
B41M 5/26ターム (参考)
Y(72)発明者 安井 茂男
岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式
会社林原生物化学研究所Fターム (参考) 2H111 FB43 FB60
4H056 CA01 CC02 CC08 CE03 DD03
5D029 JA04 JB47

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)